EXPOSÉ DES TITRES

ET DES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. Paul SCHUTZENBERGER,

PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE AU COLLÈGE DE FRANCE,
LAURÉAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES (PRIX JECKER).

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

—

1884

OUVRAGES PUBLIÉS.

I. *Traité de Chimie appliquée à la Physiologie et à la Pathologie animale.* Un Volume in-8°, 500 pages. Paris 1863; V. Masson et fils, éditeurs.

II. *Traité des matières colorantes,* publié sous les auspices de la *Société industrielle de Mulhouse,* comprenant : l'histoire chimique des matières colorantes; leurs applications à la teinture et à l'impression des tissus; l'étude des fibres textiles, des épaississants et des mordants. Deux Volumes in-8° de 550 et de 600 pages. Paris, 1867; V. Masson et fils, éditeurs.

Cet Ouvrage, accompagné de nombreux échantillons teints et imprimés, a valu à son auteur la grande médaille d'honneur de la Société industrielle de Mulhouse et une médaille d'or de collaborateur décernée par le jury de l'Exposition universelle de 1867.

III. *Les fermentations.* Un Volume in-8° de 278 pages, publié dans la Bibliothèque internationale de la librairie Germer-Baillière; Paris, 1875.

IV. *Traité complet de Chimie générale.* Ouvrage en cours de publication et dont quatre forts Volumes, grand in-8° de 600 à 700 pages, ont paru jusqu'à présent. Paris, librairie Hachette et Cie.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES.

OBSERVATIONS GÉNÉRALES.

Avant tout, je tiens à aller au-devant du reproche que l'on pourrait m'adresser, d'avoir disséminé mes efforts sur un trop grand nombre de sujets différents.

Sans nier qu'à un certain point de vue il y ait inconvénient à le faire, je chercherai à me disculper en avouant franchement la cause de cette diffusion.

Depuis trente ans je n'ai cessé de passer ma vie au laboratoire, au milieu d'élèves dont je dirige non seulement les études théoriques, mais encore l'éducation pratique. Mon attention a été ainsi éveillée sur bien des faits qui me semblaient incomplètement étudiés, et dans beaucoup de cas je n'ai pu résister à la tentation de les approfondir.

J'ajouterai cependant qu'un certain nombre de mes travaux sont des travaux d'ensemble et de longue haleine, dans lesquels, sans épuiser le sujet, — aucun sujet ne peut être épuisé, — je n'ai laissé la question abordée qu'après lui avoir fait faire un progrès sérieux et marqué. Telles sont mes recherches sur les matières albuminoïdes, qui m'ont occupé pendant plusieurs années; celles sur la substitution des radicaux électronégatifs aux métaux dans les sels; mes recherches sur le platine et ses combinaisons; sur l'acide hydrosulfureux et ses applications; mes travaux sur la levure de bière, sur les dérivés acétiques des principes sucrés, amylacés et autres, etc.

L'étude des hydrosulfites m'a permis d'établir un procédé commode de dosage volumétrique de l'oxygène dissous, procédé que j'ai appli-

qué à des études de Chimie biologique sur la respiration des cellules vivantes.

J'ai été ainsi amené à m'occuper des transformations chimiques qu'éprouve le protoplasma d'une cellule, comme celle de la levure de bière, et à me convaincre qu'il serait difficile d'aller loin dans cette question tant que la constitution des matières albuminoïdes ne serait pas établie. Ces considérations m'ont conduit à chercher la solution de ce problème ardu.

Mon grand travail sur la substitution des éléments électronégatifs aux métaux des sels est un travail voulu, la réalisation d'un but que je m'étais longtemps proposé d'atteindre.

Ma situation de professeur de Chimie, pendant une période de dix années, dans un grand centre manufacturier, où l'industrie des toiles peintes occupe une si large place, m'a naturellement invité à m'occuper des matières colorantes.

J'ai été secondé par quelques-uns de mes élèves dans un certain nombre de recherches; cette collaboration, à moins d'une mention spéciale, n'a jamais dépassé les limites de l'assistance qu'un professeur peut demander à un élève travaillant d'après les indications qui lui sont données. J'aurai soin, néanmoins, de rappeler les noms de ceux qui m'ont prêté leur concours, tels qu'ils se trouvent mentionnés dans les publications.

CHAPITRE I.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES MATIÈRES ALBUMINOIDES OU PROTÉIQUES.

Ces recherches ont été entreprises en 1873 et poursuivies jusqu'à ce jour; elles ont pour but de fixer la constitution d'une classe de corps dont l'importance n'échappe à personne, puisqu'ils composent presque tous les tissus de l'organisme animal et entrent pour une large part dans l'économie des végétaux.

A l'époque où elles ont été commencées, on n'avait sur cette question que des données très vagues et très incomplètes.

L'état de la question se trouve résumé dans l'*Histoire générale des matières albuminoïdes* de M. G. Bouchardat (1).

Comparant l'état de nos connaissances touchant les corps gras et les matières protéiques, l'auteur s'exprime ainsi :

Les corps albuminoïdes présentent quelque chose d'analogue, mais leur complication est plus grande. L'étude de leurs dérivés est plus difficile et plus obscure.....

C'est par l'étude attentive des produits de dédoublement, de décomposition des matières albuminoïdes que l'on pourra éclaircir la question.....

En somme, le problème de la constitution des substances albuminoïdes est encore à résoudre; il est un des plus obscurs de la Chimie organique.

Huit ans plus tard, dans son Traité de *Chimie biologique*, publié en 1880, A. Wurtz, après avoir rendu compte des résultats acquis par mes travaux et discuté quelques points de détail, ajoute :

Quoi qu'il en soit, les recherches expérimentales de M. Schützenberger sur les matières albuminoïdes et la tentative qu'il a faite pour soulever le voile épais qui enveloppait la question théorique de la constitution de ces matières

(1) Thèse pour le concours d'agrégation de la Faculté de Médecine de Paris, 1872.

forment le progrès le plus considérable qu'ait fait cette partie de la Chimie organique depuis bien des années.

Dans leur Traité élémentaire de Chimie organique, MM. Berthelot et Jungfleisch disent :

Mais ce sont surtout les recherches récentes et les expériences de dédoublement effectuées par M. Schützenberger qui ont fixé les idées sur la constitution des principes albuminoïdes.

Il me serait bien difficile de donner une idée approchée des progrès que j'ai fait faire à cette question, sans entrer dans quelques développements, que j'abrégerai autant que possible.

Pour résoudre le problème abordé si souvent sans succès, j'ai choisi une réaction de dédoublement susceptible d'être étudiée d'une façon complète et dans toutes ses parties, pouvant aboutir, sans le secours d'aucune hypothèse et par la seule interprétation des données de l'expérience, à une équation ayant pour premier membre la matière albuminoïde à étudier, et pour second membre la somme de *tous* les termes de la réaction.

Une semblable équation devait remplacer avec avantage celles qu'avaient proposées divers auteurs, en s'appuyant beaucoup plus sur des suppositions et sur des probabilités que sur la réalité des faits.

Ayant observé que toutes les matières protéiques soumises à l'action d'une solution concentrée de baryte hydratée, en vase clos et à une température comprise entre 180° et 250°, se transforment intégralement en principes cristallisables ou tout au moins bien définis, je me suis attaché à éclaircir tous les points de ce phénomène, à première vue assez complexe, en m'aidant de toutes les ressources de l'analyse immédiate, qualitative et quantitative.

J'ai trouvé un appui précieux, pour l'interprétation des phénomènes, dans l'application de l'analyse élémentaire organique, non seulement, comme on le fait d'ordinaire, à des composés définis, mais encore à des mélanges de corps homologues, difficilement séparables.

Sans le secours de ce moyen d'investigation, il m'eût été impossible de démêler le sens général du dédoublement; il apparaît, au contraire, avec une grande netteté, grâce aux données de cette méthode de recherches.

La facilité avec laquelle on élimine, par précipitation au moyen de l'acide sulfurique, le réactif additionnel, en ne conservant que les produits du dédoublement, permet de donner une grande rigueur aux déterminations quantitatives.

Prenons comme exemple l'albumine d'œuf coagulée par la chaleur, lavée et dégraissée.

Ce que nous dirons de ce corps s'applique aux autres matières protéiques, avec quelques variantes que nous ferons ressortir plus loin.

100p d'albumine coagulée et séchée à 110°, contenant :

Carbone	52,57
Hydrogène	7,16
Azote	16,60
Soufre	1,80
Oxygène	21,80

sont chauffées en vase clos, pendant cinquante heures, vers 240°, avec 600p d'hydrate de baryte cristallisé et un volume convenable d'eau.

Après refroidissement, l'albumine se trouve complètement dissoute et transformée. On a :

1° Un liquide clair et incolore contenant *uniquement* de l'ammoniaque libre, de l'hydrate de baryte en excès, de l'acétate de baryte et des *principes azotés*, solides, cristallisables et fixes, dont je désignerai l'ensemble par le nom de *résidu fixe;*

2° Un dépôt insoluble *uniquement* formé de carbonate et d'oxalate de baryte, avec un peu de sulfate de baryte.

La baryte restée en solution est exactement précipitée par l'acide sulfurique, et le liquide filtré est distillé dans le vide. Il passe de l'eau chargée d'acide acétique et il reste une masse solide, entièrement soluble dans l'eau.

On dose l'ammoniaque libre, ainsi que l'acide carbonique, l'acide oxalique et l'acide acétique. On pèse le résidu solide et fixe, que l'on soumet ensuite à l'analyse élémentaire.

Les résultats *constants*, pour 100 d'albumine, sont :

Azote sous forme d'ammoniaque	4,4
Carbonate de baryte	11,5
Oxalate de baryte	24 à 26

Acide acétique		5,4
Poids du résidu fixe		95,8
Composition élémentaire du résidu fixe	Carbone	48,63
	Hydrogène	7,97
	Azote	12,85
	Oxygène	30,55

Le résidu fixe fourni par 100gr d'albumine renferme 3gr,5 de tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$ [1], corps facile à isoler et à doser, en raison de sa faible solubilité.

Si l'on envisage l'albumine coagulée comme un principe immédiat défini, on est forcé d'admettre qu'une molécule d'albumine, au moins, concourt à la formation d'une molécule de tyrosine.

D'après cette manière de voir, le poids moléculaire de l'albumine doit être voisin de 5500, puisque $\frac{100 \times 181}{5500}$ [2] $= 3,3$. L'équation de dédoublement suivante, équation que nous simplifierons plus loin, satisfait à toutes les données de l'expérience :

$$\underset{\text{Albumine.}}{C^{240}H^{387}Az^{65}O^{75}S^3} + 62H^2O$$
$$= 17AzH^3 + \underset{\text{Acide oxalique.}}{6(C^2H^2O^4)} + \underset{\text{Acide acétique.}}{5(C^2H^4O^2)} + \underset{\text{Acide carb.}}{3CO^2} + S^3 + \underset{\text{Résidu fixe.}}{C^{215}H^{428}Az^{48}O^{97}}.$$

Si du résidu fixe nous retranchons une molécule de tyrosine qui s'y trouve à l'état de mélange, celui-ci devient

$$C^{206}H^{417}Az^{47}O^{94}.$$

Il est donc de la forme

$$C^nH^{2n}Az^2O^4;$$

n ayant une valeur très rapprochée de 8,5, dans le cas de l'albumine.

Une seconde manière de voir, s'accordant avec les faits établis, consiste à envisager l'albumine coagulée comme un mélange de deux ou de plusieurs principes immédiats, très voisins les uns des autres par leur composition et par leur constitution, dont l'un fournirait de la tyrosine, tandis que l'autre n'en donnerait point.

---

(1) $C = 12$, $H = 1$, $O = 16$.

(2) 181 = poids moléculaire de la tyrosine.

On arrive ainsi à abaisser très notablement le poids moléculaire de chaque espèce d'albumine et à formuler leurs dédoublements par des équations plus simples, de même forme, ne différant que par certains détails secondaires et dont la relation précédente serait la somme.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons tirer des faits acquis des conclusions importantes :

I. Il existe une relation numérique très nette et de plus très générale entre les doses d'ammoniaque mise en liberté et les poids d'acide carbonique et d'acide oxalique séparés.

A chaque molécule de l'un de ces acides correspondent assez exactement 2^{mol} d'ammoniaque. Cette loi se vérifie pour toutes les matières protéiques.

II. L'azote séparé sous forme d'ammoniaque ne représente qu'une fraction de l'azote de la matière protéique. Cette fraction, constante pour une même substance, varie d'un composé à l'autre. Pour l'albumine, elle est de $\frac{1}{4}$, pour l'osséine de $\frac{1}{5}$. Le reste de l'azote se trouve dans le résidu fixe sous forme de composés amidés.

III. La décomposition provoquée par la baryte est accompagnée d'une fixation des éléments de l'eau, comme dans le dédoublement des corps gras neutres en glycérine et en acide gras.

La somme des poids de tous les termes de la réaction est supérieure au poids de la matière employée; l'excès mesurable représente le poids de l'eau fixée.

IV. Quelle que soit la matière protéique examinée, on constate toujours la mise en liberté : d'ammoniaque; d'acides carbonique, oxalique et acétique; de composés amidés formant le résidu fixe.

La proportion de chacun de ces termes est constante pour un même corps; elle varie d'un produit à l'autre.

V. L'azote entre dans une molécule protéique sous deux formes :

1° Sous la forme de groupes d'amides, AzH^2 ou AzR^2 (1), liés à un groupe carbonyle CO et pouvant aisément faire double décomposition

(1) R = radical composé.

avec l'eau, comme dans l'urée et l'oxamide :

$$\underset{\text{Urée.}}{CO\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.} + H^2O = CO^2 + 2AzH^3,$$

$$\underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2\left\langle\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.} + 2H^2O = \underset{\text{Ac. oxalique.}}{C^2H^2O^4} + 2AzH^3.$$

2° Sous la forme de composés imidés, dans lesquels les groupes AzH ou AzR sont liés à des groupes hydrocarbonés.

On sait, en effet, que dans ces cas l'élimination de l'azote sous forme d'ammoniaque ne s'effectue pas aisément par voie d'hydratation, sous l'influence des alcalis.

L'ammoniaque et les acides oxygénés non azotés (acides carbonique, oxalique, acétique) proviennent sans aucun doute possible de l'hydratation de certains groupements d'amides engagés dans la molécule protéique, hydratation pendant laquelle il se fixe un nombre de molécules d'eau que l'on peut aisément calculer.

En retranchant de 1^{mol} d'albumine,

$$C^{240}H^{387}Az^{65}O^{75}S^3,$$

l'ammoniaque, les acides oxygénés non azotés qui se séparent, moins l'eau qui a concouru à leur formation, c'est-à-dire le polynôme

$$17AzH^3 + 6(C^2H^2O^4) + 3CO^2 + 5(C^2H^4O^2) + S^3 - 15H^2O = C^{25}H^{53}Az^{17}O^{25}S^3,$$

le reste

$$C^{215}H^{334}Az^{48}O^{50}$$

diminué de 1^{mol} de tyrosine,

$$C^9H^{11}AzO^3 \quad \text{ou} \quad C^{206}H^{323}Az^{47}O^{47},$$

représente une expression de la forme

$$C^mH^{2m-4}Az^2O^2.$$

Le mécanisme de la réaction devient alors très net et relativement simple.

Le groupement imidé de la forme

$$C^mH^{2m-4}Az^2O^2$$

fixe autant de molécules d'eau qu'il renferme d'atomes d'azote et se change en groupement amidé de la forme

$$C^m H^{2m} Az^2 O^4,$$

d'après l'équation

$$C^m H^{2m-4} Az^2 O^2 + 2 H^2 O = C^m H^{2m} Az^2 O^4,$$

$$C^{206} H^{323} Az^{47} O^{47} + 47 H^2 O = \underset{\text{Résidu fixe.}}{C^{206} H^{417} Az^{47} O^{94}}.$$

L'analyse immédiate du résidu fixe m'a permis d'établir qu'il ne renferme que des termes amidés de la forme

$$C^n H^{2n} Az^2 O^4.$$

J'ai donné à ces produits cristallisables, diffusibles, solubles dans l'eau et doués d'une saveur sucrée, le nom de *glucoprotéines*.

La valeur du coefficient n dépend de la substance initiale. Avec l'albumine, le résidu fixe est constitué par un mélange de glucoprotéines en C^9, en C^8 et en C^7 :

$$C^9 H^{18} Az^2 O^4, \quad C^8 H^{16} Az^2 O^4, \quad C^7 H^{14} Az^2 O^4,$$

ce dernier en proportions faibles. Le mélange correspond à une valeur de $m = 8,76$.

Avec la corne, le composé $C^6 H^{12} Az^2 O^4$ domine, etc.

Un point très important et capital touchant la constitution des matières protéiques se trouve ainsi établi d'une façon nette et précise. Toutes les substances albuminoïdes, les principes gélatinifiables et les productions épidermiques sont *uniquement* constitués par l'union des *groupes d'amides* (carbamide, oxamide) avec des *groupes imidés* de la forme

$$C^n H^{2n-4} Az^2 O^2.$$

Les groupes d'amides, en fixant autant de fois $H^2 O$ qu'ils renferment d'atomes d'azote, se dédoublent en ammoniaque et en acides oxygénés : carbonique, oxalique.

Les groupes imidés, en fixant également un groupe de molécules d'eau égal au nombre de leurs atomes d'azote, se changent en glucoprotéines,

$$C^m H^{2m} Az^2 O^4 \quad \text{ou plutôt} \quad C^n H^{2n} Az^4 O^8,$$

avec une valeur de m ou de n variable d'une espèce à l'autre.

On voit ainsi que, comme dans la classe des corps gras, c'est l'*homologie* qui établit la principale différence de propriétés et de composition. Ce fait n'avait nullement été entrevu avant mes recherches.

Les glucoprotéines ne représentent pas la limite extrême de l'hydratation. Ce sont les termes les plus proches du dédoublement.

Chacune d'elles, en fixant de l'eau à la suite d'une action prolongée de la baryte, peut se scinder en deux autres genres de termes qui sont :

1° Un acide amidé de la série des acides gras, de la forme

$$C^{n}H^{2n+1}AzO^{2}.$$

2° Un composé amidé dont la composition répond à la formule

$$C^{m}H^{2m}Az^{2}O^{5} \quad \text{ou} \quad (C^{n}H^{2n-1}AzO^{2})^{2}+H^{2}O.$$

J'ai donné aux produits de cet ordre, découverts par moi, le nom général de *leucéines.*

La leucéine, que l'on rencontre le plus fréquemment associée aux acides gras amidés, a une composition correspondant à la formule

$$C^{8}H^{16}Az^{2}O^{5}=2(C^{4}H^{7}AzO^{2})+H^{2}O;$$

cependant, j'ai aussi trouvé et décrit, mais en proportions beaucoup moindres, des corps de la forme

$$C^{12}H^{24}Az^{2}O^{5}, \quad \ldots.$$

Quant aux acides amidés de la série des acides gras, ceux qui apparaissent le plus souvent sont :

La leucine ou acide amidocaproïque..........	$C^{6}H^{13}AzO^{2}$
La butalanine ou acide amidovalérique.......	$C^{5}H^{11}AzO^{2}$
L'acide amidobutyrique.....................	$C^{4}H^{9}AzO^{2}$
L'alanine ou acide amidopropionique.........	$C^{3}H^{7}AzO^{2}$
Le glycocolle ou acide amido-acétique........	$C^{2}H^{5}AzO^{2}$.

Une glucoprotéine, telle que celle qui domine dans les produits du dédoublement de l'albumine, donne, en s'hydratant,

$$2(C^{9}H^{18}Az^{2}O^{4})+H^{2}O$$
$$=\underset{\text{Leucéine en } C^{8}.}{C^{8}H^{16}Az^{2}O^{5}}+\underset{\text{Butalanine.}}{2(C^{5}H^{11}AzO^{2})} \quad \text{ou} \quad +[\underset{\text{Leucine.}}{C^{6}H^{13}AzO^{2}}+\underset{\text{Acide amidobutyrique.}}{C^{4}H^{9}AzO^{2}}].$$

On voit que les leucéines, et surtout celle en C^{8}, jouent dans les

glucoprotéines un rôle analogue à celui de la glycérine dans les corps gras neutres.

La plupart des corps provenant du dédoublement complet des matières protéiques, sous l'influence de la baryte, ont une constitution bien établie; leur synthèse est effectuable par des méthodes connues. Les leucéines seules sont encore mal définies au point de vue de leur constitution et de leur synthèse.

J'espère arriver à éclaircir ce seul point resté obscur dans l'histoire générale des matières albuminoïdes. J'aurai alors à ma disposition tous les éléments nécessaires pour tenter, avec quelque chance de succès, la synthèse des produits que j'ai soumis à une analyse minutieuse, analyse qui m'a occupé pendant plusieurs années. J'aime à croire que personne ne voudra m'enlever, par des recherches prématurées et fondées sur les données que j'ai publiées, la satisfaction de mettre ainsi la dernière main à ce long travail.

Il me reste à montrer qu'il est possible de simplifier notablement les formules qui résument les résultats analytiques, tout en restant encore sensiblement d'accord avec eux, pourvu que l'on consente à négliger certains détails secondaires.

En nous plaçant à ce point de vue plus large, nous pouvons envisager l'albumine comme un mélange ou comme une combinaison d'oxamide et de carbamide composées de la forme

$$C^2O^2\begin{cases}Az=(C^{18}H^{30}Az^4O^4)\\Az=(C^{17}H^{28}Az^4O^4)\end{cases} \quad\text{et}\quad CO\begin{cases}Az=(C^{18}H^{30}Az^4O^4)\\Az=(C^{17}H^{28}Az^4O^4)\end{cases}.$$

Une première hydratation, provoquée par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu, donne

$$C^2O^2\begin{cases}Az=(C^{18}H^{30}Az^4O^4)\\Az=(C^{17}H^{28}Az^4O^4)\end{cases}+4H^2O=\underset{\text{Glucoprotéine en }C^{17}.}{C^{17}H^{34}Az^4O^8}+\underset{\text{Hémiprotéine.}}{C^2O^2\begin{cases}Az=(C^{18}H^{30}Az^4O^4)\\AzH^2\end{cases}}.$$

L'action se complétant sous l'influence de la baryte à haute température, on a

$$C^2O^2\begin{cases}Az=(C^{18}H^{30}Az^4O^4)\\AzH^2\end{cases}+4H^2O=\underset{\text{Glucoprotéine en }C^{18}.}{C^{18}H^{38}Az^4O^8}+\underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}},$$

$$\underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}+2H^2O=\underset{\text{Ac. oxalique.}}{C^2O^2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}}+2AzH^3,$$

Des équations analogues correspondent au dédoublement de l'albumine uréique

$$CO \begin{cases} Az = (C^{18}H^{30}Az^{4}O^{4}) \\ Az = (C^{17}H^{28}Az^{4}O^{5}), \end{cases}$$

qui se résout en ammoniaque, acide carbonique et glucoprotéine.

Au cours de mes recherches, j'ai eu l'occasion d'isoler, mais en proportion minime, quelques corps nouveaux, bien définis, dont j'ai décrit les propriétés et établi la composition, tels que la tyroleucine

$$C^{7}H^{11}AzO^{2},$$

qui se dédouble par la chaleur en acide amido-valérique et en collidine; un composé cristallisable de formule

$$C^{6}H^{11}AzO^{2};$$

un acide cristallisé en prismes volumineux et brillants, auquel j'ai donné le nom d'*acide glutimique*, et dont la composition est représentée par la formule

$$C^{5}H^{7}AzO^{3}.$$

Lorsqu'on soumet les leucéines à l'action du brome, en présence de l'eau, le brome disparaît en se transformant en acide bromhydrique, et la leucéine est changée en un acide nouveau, l'acide leucéique

$$C^{8}H^{16}Az^{2}O^{5} + H^{2}O + Br^{2} = 2BrH + C^{8}H^{16}Az^{2}O^{6}.$$

Pour donner une idée claire de ma méthode expérimentale et des résultats qu'elle a donnés et peut donner, j'ai pris dans cet exposé l'albumine comme exemple. Des recherches analogues ont été effectuées avec la plupart des matières protéiques :

Sérine, fibrine, gluten, caséine, osséine, gélatine, ichthyocolle, chondrine, laine, plumes, cheveux, corne, poil de chèvre, fibroïne de la soie.

Pour chacune de ces substances, j'ai établi des équations spéciales de dédoublement qui ne diffèrent de la première que par les proportions relatives des termes communs : ammoniaque, acides carbonique, oxalique, acétique; et par la valeur du coefficient m correspondant au résidu fixe qui est toujours de la forme

$$C^{m}H^{2m}Az^{2}O^{4}.$$

Ces études particulières à chaque espèce n'ont pas encore *toutes* pu être poussées aussi loin que pour l'albumine, mais les résultats acquis prouvent sans aucun doute que les phénomènes sont partout du même ordre; que la *constitution* de tous ces corps est analogue et obéit aux mêmes lois; que les différences sont le fait de l'homologie.

Je puis dès à présent affirmer sans crainte que l'on trouvera dans cet ordre de considérations et de travaux la seule véritable base scientifique d'une classification rationnelle des nombreux composés protéiques.

Ces recherches ont fait l'objet d'un grand nombre de Mémoires et de Notes publiées dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, les *Annales de Chimie et de Physique*, les *Bulletins de la Société chimique de Paris*, de 1875 à 1879.

CHAPITRE II.

ESSAIS SUR LA SUBSTITUTION DES ÉLÉMENTS ET DES RADICAUX ÉLECTRONÉGATIFS AUX MÉTAUX DANS LES SELS (1).

J'ai réuni sous ce titre un ensemble de recherches et de travaux présentés à l'Académie des Sciences dans une série de Notes et de Mémoires. Ils ont été inspirés par une idée qui, au moment de la publication, était entièrement neuve et originale.

J'ai cherché à substituer les éléments les plus électronégatifs, tels que le chlore, le brome, l'iode à l'hydrogène basique d'un acide hydraté ou au métal d'un sel et à former ainsi des corps pouvant être envisagés comme de véritables sels dans lesquels les oxydes du chlore, du brome ou de l'iode jouent le rôle de bases.

Entre un acide hydraté, acide acétique par exemple, et un sel mé-

(1) Thèse pour le doctorat ès sciences. Paris, 20 mai 1863.

Leçon professée en 1868 sous les auspices de la Société chimique de Paris.

Mémoire sur la substitution des éléments électronégatifs aux métaux dans les sels oxygénés; nouvelle classe de sels. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LII, p. 135.)

Mémoire sur les produits de décomposition du benzoate hypo-iodeux sous l'influence de la chaleur. (*Ibid.*, t. LII, p. 953.)

Mémoire sur les combinaisons des acides entre eux. (*Ibid.*, t. LIII, p. 538.)

Mémoire sur l'acétate de cyanogène. (*Ibid.*, t. LIV, p. 155.)

Mémoire sur l'action du protochlorure d'iode sur : le nitrobenzoate de soude, le bromobenzoate de soude et sur l'acide picrique. (*Ibid.*, t. LIV, p. 197.)

Mémoire sur l'acétate d'iode. (*Ibid.*, t. LIV, p. 1026.)

Nouvelles recherches relatives à l'action du gaz hypochloreux sur un mélange d'iode et d'acide acétique anhydre. (*Ibid.*, t. LXVI, p. 1340, et t. LXVII, p. 47.)

Bulletin de la Société chimique de Paris, nouvelle série, t. IV, p. 438.

Mémoire sur l'action de l'acétate de chlore sur l'éthylène.

tallique, acétate d'argent, la différence essentielle réside dans la substitution équivalente de l'argent à l'hydrogène :

$$C^2H^3O^2, H; \quad C^2H^3O^2, Ag.$$

Acide acétique. Acétate d'argent.

L'hydrogène susceptible d'être ainsi remplacé par une quantité équivalente de métal est appelé *hydrogène basique*.

Mettre du chlore, du brome, de l'iode aux lieu et place de cet hydrogène basique, former ainsi un composé construit d'après le même type, le même plan que l'acétate argentique, dans lequel le chlore serait déplaçable par le zinc avec formation d'acétate de zinc et mise en liberté de chlore, comme l'argent est déplaçable par le zinc, tel était le but que j'ai voulu atteindre. J'ai réussi, après de nombreuses tentatives, rendues délicates par l'instabilité bien naturelle de corps formés pour ainsi dire à l'encontre des affinités normales.

La synthèse de composés de cet ordre a été réalisée dans un nombre de cas assez grand pour établir leur existence d'une manière générale.

Je me suis servi, à cet effet, de méthodes analogues à celles que l'on emploie dans la préparation des sels métalliques.

1° Un acide anhydre s'unit à un oxyde basique anhydre et donne un sel :

Acide carbonique + chaux = carbonate de chaux.

Par l'union directe des acides acétique, butyrique, sulfurique, etc., anhydres, avec le protoxyde de chlore anhydre (acide hypochloreux), on obtient l'acétate d'oxyde de chlore, ou, par abréviation, l'acétate de chlore

$$(C^2H^3O)^2O + Cl^2O = 2(C^2H^3O^2, Cl).$$

Dans ce composé très instable et facilement détonant, le chlore occupe bien réellement la place du métal dans un acétate. Si, en effet, on met ce corps en présence d'un métal tel que le sodium, le chlore se dégage avec effervescence ; en même temps on voit se former de l'acétate de soude. On a

$$C^2H^3O^2, Cl + Na = C^2H^3O^2, Na + Cl,$$

de même que

$$C^2H^3O^2, Ag + Na = C^2H^3O^2, Na + Ag.$$

2° Un sel ordinaire peut se préparer par la double décomposition effectuée entre deux autres sels et par l'échange des métaux.

L'acétate d'argent et le chlorure de sodium donnent de l'acétate de soude et du chlorure d'argent

$$C^2H^3O^2, Ag + ClNa = C^2H^3O^2, Na + ClAg.$$

De même, avec l'acétate de soude et le protochlorure d'iode on obtient de l'acétate d'iode et du chlorure de sodium

$$C^2H^3O^2, Na + ClI = C^2H^3O^2, I + ClNa.$$

3° Les sels de chlore, c'est-à-dire les sels à base d'acide hypochloreux peuvent également servir de points de départ pour la préparation de sels de brome et d'iode, en utilisant la méthode des déplacements. Dans un sel à base d'oxyde de chlore, le brome et l'iode déplacent le chlore. Dans un sel de brome, l'iode déplace le brome.

En étudiant l'action de l'iode sur l'acétate hypochloreux ou acétate de chlore, j'ai été amené à observer et à établir un fait remarquable et inattendu.

Lorsque l'iode se substitue au chlore dans un sel de chlore, un atome d'iode prend toujours la place de trois atomes de chlore. On sait, au contraire, que, dans les déplacements de l iode par le chlore, dans les iodures métalliques, un atome de chlore déplace un atome d'iode, et prend sa place.

En d'autres termes, l'iode joue dans ce cas le rôle d'élément trivalent.

Mes expériences m'ont conduit à établir la série suivante :

Acétate iodeux..........................	$I_{'''}(C^2H^3O^2)^3$
Acétochlorhydrine de l'iode..............	$I_{'''}(C^2H^3O^2)^2Cl$
Autre acétochlorhydrine non obtenue.....	$I_{'''}(C^2H^3O^2)Cl^2$
Trichlorhydrine de l'iode.................	$I_{'''}Cl^3$;

série comparable à celle des éthers acétiques et acétochlorhydriques de la glycérine :

Triacétine..........................	$(C^3H^5)_{'''}(C^2H^3O^2)^3$
Diacétochlorhydrine glycérique......	$(C^3H^5)_{'''}(C^2H^3O^2)^2Cl$
Acétodichlorhydrine glycérique......	$(C^2H^5)_{'''}(C^2H^3O^2)Cl^2$
Trichlorhydrine glycérique..........	$(C^3H^5)_{'''}Cl^3$

Les dérivés iodés correspondant à l'acide acétique et à l'acide butyrique cristallisent facilement et constituent de très beaux corps.

Les propriétés des composés de cet ordre, composés que j'ai cru pouvoir appeler *sels électronégatifs,* ont été étudiées avec soin à divers points de vue; elles offrent par elles-mêmes de l'intérêt. Je n'insisterai cependant pas sur les détails qui sont consignés dans les Mémoires cités; mais je crois devoir appeler l'attention de l'Académie des Sciences sur les difficultés matérielles et expérimentales que j'ai rencontrées.

Elles résultent de la facilité avec laquelle la plupart de ces corps se décomposent sous l'influence de la chaleur, de la lumière, de l'humidité et même quelquefois spontanément.

J'ai obtenu et étudié une combinaison d'acide sulfurique anhydre avec l'acide hypochloreux. Elle prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz hypochloreux sur de l'acide sulfurique anhydre maintenu en fusion.

Ce corps cristallisé en beaux prismes rouges, rappelant par leur aspect l'acide chromique, jouit de propriétés oxydantes très énergiques. Sa composition répond à la formule $4SO^3, Cl^2O$.

Par l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanate d'argent, j'ai pu préparer et isoler l'acétate cyanique $C^2H^3O^2, CAz$, sous forme d'un liquide incolore, volatil, que l'eau décompose aussitôt en acide carbonique et en acétamide.

J'ai découvert et isolé les combinaisons que forme l'acide acétique anhydre avec les acides arsénieux, borique, sulfurique, phosphorique et tartrique anhydres.

La décomposition sèche du benzoate d'iode m'a permis d'obtenir les dérivés iodés de la benzine : benzines mono, bi et tri-iodées ; les dérivés nitro et bromo-iodés de la benzine, tous corps qu'on n'avait pas encore préparés à ce moment. Par l'action du protochlorure d'iode sur l'acide phénique, j'ai formé les acides phéniques : mono-iodé, bi-iodé, tri-iodé et quadri-iodé.

Comme complément de toutes ces recherches, j'ai repris l'étude des propriétés du protochlorure d'iode et j'ai corrigé quelques données erronées.

J'ai montré que le protochlorure d'iode est solide, cristallisable en beaux prismes et non liquide, comme on l'admettait auparavant.

Sous l'influence de l'eau, il se décompose en iode qui se précipite et en une combinaison ICl^2H qui est stable en présence de l'eau, et que Berzélius avait envisagée comme une modification allotropique du protochlorure d'iode.

J'ai formulé la loi des phénomènes qui se produisent lorsqu'on met en présence de l'eau un système en proportions variables de chlore et d'iode. D'après mes expériences, le phénomène est dominé par la stabilité du composé $ICl^2H = ICl, ClH$ en présence de l'eau.

Avec $I + Cl^5 + Aq$, on a

$$2(I, Cl^5) + 5H^2O + Aq = 10HClAq + \underset{\text{Ac. iodique.}}{I^2O^5Aq.}$$

Avec $I^3 + Cl^5 + Aq$, on a

$$4(I^3, Cl^5) + 5H^2O + Aq = 10(ICl^2H) + I^2O^5Aq.$$

Tous les autres systèmes se comportent comme des mélanges de I^3, Cl^5 avec I, si la proportion d'iode est plus forte que dans la formule I^3, Cl^5, ou comme des mélanges de I^3, Cl^5 avec I, Cl^5 si la proportion d'iode tombe entre ces expressions.

Ainsi, avec $I, Cl + Aq$, on a

$$20(I, Cl) + 5H^2O + Aq = I^8 + 10(I, Cl^2H) + I^2O^5Aq.$$

Par l'action d'un mélange d'iode et d'acide iodique sur l'acide acétique anhydre, j'ai pu préparer l'acide iodacétique. Ce procédé est plus avantageux que ceux indiqués auparavant et permet de former aisément de grandes quantités d'acide iodacétique.

Un de mes élèves, M. P. Miquel, a étendu mes recherches relatives à l'acétate de cyanogène. En remplaçant le cyanate d'argent CAzOAg par du sulfocyanate de plomb CAzSPb, il a pu former le sulfocyanate d'acétyle. Par l'action du chlorure de silicium, du trichlorure de phosphore et du chlorure d'arsenic sur le sulfocyanate de plomb, il a préparé les sulfocyanates de silicium, de phosphore, d'arsenic.

Dans un travail fait en collaboration avec M. Lippman, j'ai montré que l'acétate hypochloreux est apte à s'unir directement à l'éthylène et aux carbures éthyléniques en donnant les éthers mixtes acétochlorhydriques des glycols. Cette réaction très générale permet de réaliser promptement la synthèse de ces éthers.

L'acétate de chlore s'unit également à l'acétylène en donnant un produit dont la composition répond à la formule

$$C^2H^2 \begin{matrix} \diagup C^2H^3O^2 \\ \diagdown Cl \end{matrix}.$$

En résumé, à côté d'un grand nombre de faits accessoires mis en lumière par mes recherches, mes travaux dans cette direction établissent l'existence d'une classe de composés que l'on peut comparer aux sels métalliques et dans lesquels la place du métal est occupée par un élément ou par un radical électronégatif.

CHAPITRE III.

RECHERCHES SUR LE PLATINE [1].

I. Par l'action combinée du chlore et de l'oxyde de carbone sur le sous-chlorure de platine, $PtCl^2$, à une température de 250° à 300°, j'ai obtenu divers composés platiniques renfermant du carbone, de l'oxygène, du chlore et du platine, remarquables par leur volatilité. Ces produits représentent les seules combinaisons nettement volatiles du platine.

Lorsque l'on dirige un courant d'oxyde de carbone sec sur du sous-chlorure de platine chauffé entre 250° et 300°, dans un tube, le platine est peu à peu transporté dans les parties froides du tube, sous forme d'une masse cristalline jaune, fusible à 135°, dont la composition répond à la formule

$$3CO, 2PtCl^2.$$

Ce produit chauffé entre 250° et 300° dégage de l'oxyde de carbone pur et se transforme en un liquide rouge orangé transparent, qui se fige par le refroidissement en une masse jaune d'or, composée de longues et belles aiguilles fusibles à 194°, sublimables vers 250° dans un courant lent d'acide carbonique sec.

Ce second produit a une composition représentée par la formule simple

$$CO, PtCl^2.$$

Il prend naissance aux dépens du premier d'après l'équation

$$3CO, 2PtCl^2 = CO + 2(CO, PtCl^2).$$

Si, au contraire, on sature le composé $3CO, 2PtCl^2$ par l'oxyde de

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 350.

carbone, à une température de 150° seulement, le gaz oxyde de carbone est peu à peu absorbé; le liquide jaune rougeâtre devient jaune très pâle et se fige par refroidissement en longues aiguilles incolores, fusibles à 142°, qui se subliment aisément dans un courant lent d'oxyde de carbone. Leur composition est représentée par la formule

$$2CO, PtCl^2.$$

On a donc

$$3CO, 2PtCl^2 + CO = 2(2CO, PtCl^2),$$

et le premier composé peut être envisagé comme intermédiaire des deux autres

$$2CO, PtCl^2 + CO, PtCl^2 = 3CO, 2PtCl^2.$$

Mes expériences démontrent que ce n'est pas un mélange. En effet, son point de fusion, 135°, est inférieur à celui, 142°, du plus fusible des corps constituants. J'ai de plus isolé le composé $3CO, 2PtCl^2$, sous forme d'aiguilles cristallines, en le dissolvant dans la benzine bouillante et en laissant refroidir.

Les trois composés volatils que forme le sous-chlorure de platine avec l'oxyde de carbone se décomposent instantanément au contact de l'eau en platine divisé (noir de platine), acide chlorhydrique et acide carbonique ou mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone :

$$CO, PtCl^2 + H^2O = 2ClH + CO^2 + Pt;$$
$$2CO, PtCl^2 + H^2O = 2ClH + CO^2 + CO + Pt.$$

Le trichlorure de phosphore déplace à froid l'oxyde de carbone, qui se dégage avec effervescence, et l'on obtient des cristaux jaunes d'une combinaison nouvelle de trichlorure de phosphore et de sous-chlorure de platine dont nous parlerons plus loin :

$$2(PhCl^3) + CO, PtCl^2 = 2PhCl^3, PtCl^2 + CO;$$
$$2(PhCl^3) + 2CO, PtCl^2 = 2PhCl^3, PtCl^2 + 2CO.$$

Le gaz ammoniac sec réagit sur les composés platino-carboniques pour donner les chlorhydrates de bases nouvelles, très complexes, qui renferment : carbone, oxygène, platine, azote, hydrogène. On a

$$CO, PtCl^2 + 2AzH^3 = CO, Pt, 2AzH^2, 2ClH;$$
$$2CO, PtCl^2 + 2AzH^3 = 2CO, Pt, 2AzH^2, 2ClH.$$

La constitution de ces corps est facile à donner, si l'on admet que le platine fonctionne comme élément quadrivalent, comme le prouve l'ensemble de ses nombreuses combinaisons.

On a

$$CO = Pt = Cl^2; \quad CO\,Pt = (AzH^2)^2,\ 2\,ClH;$$

$$\begin{array}{l} \diagup CO - PtCl^2; \\ \diagdown CO \diagup \end{array} \quad \begin{array}{l} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} Pt = (AzH^2)^2,\ 2\,ClH;$$

$$\begin{array}{lcl} CO & - & Pt = Cl^2, \\ | & & \ \ | \\ | & & CO \\ | & & \ \ | \\ CO & - & Pt = Cl^2. \end{array}$$

Leur existence démontre que le protochlorure de platine se comporte comme un groupement bivalent, susceptible de s'associer facilement un ou deux autres groupes bivalents.

La combinaison $C^2H^4,\ PtCl^2$ que forme l'éthylène appartient à cet ordre de corps.

Au cours de ces recherches, j'ai eu l'occasion d'observer la formation d'un composé cristallisé de perchlorure de platine et d'alcool, répondant à la formule

$$PtCl^4,\ 2\,C^2H^6O.$$

II. *Composés phosphoplatiniques.* — J'ai montré que la mousse de platine réagit vivement à chaud sur le perchlorure de phosphore. On obtient un liquide rouge brun, épais, ne mouillant pas les parois du vase et qui se fige par refroidissement en une masse cristalline, fusible, formée de longues aiguilles brunes.

La réaction a lieu entre un atome de platine et une molécule de perchlorure de phosphore; le produit obtenu peut être envisagé comme formé par l'union de $PhCl^3$ avec $PtCl^2$. On a

$$Pt + PhCl^5 = PhCl^3,\ PtCl^2.$$

Cette combinaison s'unit directement à une molécule de protochlorure de phosphore, et donne

$$PhCl^3,\ PtCl^2 + PhCl^3 = 2\,PhCl^3,\ PtCl^2,$$

qui cristallise au sein d'un excès de trichlorure de phosphore en beaux et volumineux prismes jaune clair. Ce dernier produit est le même que

celui qui résulte de l'action du trichlorure de phosphore sur le composé $CO, PtCl^2$.

Les deux combinaisons

$$PhCl^3, PtCl^2 \quad \text{et} \quad 2PhCl^3, PtCl^2$$

peuvent être rapprochées de

$$CO, PtCl^2 \quad \text{et} \quad 2CO, PtCl^2.$$

En effet, le trichlorure de phosphore est bivalent au même titre que l'oxyde de carbone.

$PhCl^3$, $PtCl^2$ et $2PhCl^3$, $PtCl^2$ m'ont servi de points de départ pour la synthèse d'une nombreuse série de composés définis et cristallisables :

1° $PhCl^3$, $PtCl^2$ est un corps incomplet; il peut encore fixer un second groupe bivalent tel que $PhCl^3$, CO, C^2H^4, C^3H^6, etc.

De là naissent des composés par addition :

$$2PhCl^3, PtCl^2; \quad \begin{matrix} PhCl^3 \\ CO \end{matrix}\Big> PtCl^2; \quad \begin{matrix} PhCl^3 \\ C^2H^4 \end{matrix}\Big> PtCl^2; \quad \begin{matrix} PhCl^3 \\ AzH^3 \end{matrix}\Big> PtCl^2.$$

2° Le groupe ou les deux groupes $PhCl^3$, associés à $PtCl^2$ dans ces divers produits, n'ont pas perdu la faculté de faire double décomposition avec les corps du type eau, H^2O, sur lesquels le trichlorure de phosphore a de l'action; mais les composés phosphorés résultant de ces doubles décompositions restent toujours liés au groupe $PtCl^2$ qui les suit en jouant le rôle que Berzélius assignait à ses copules.

Avec l'eau, on a des réactions exprimées par les équations

$$PtCl^2, PhCl^3 + 3H^2O = 3ClH + PtCl^2, Ph(OH)^3,$$

$$PtCl^2\Big<\begin{matrix} PhCl^3 \\ C^2H^4 \end{matrix} + 3H^2O = 3ClH + PtCl^2\Big<\begin{matrix} Ph(OH)^3 \\ C^2H^4 \end{matrix},$$

$$PtCl^2, Ph^2Cl^6 + 6H^2O = 6ClH + PtCl^2, Ph^2(OH)^6,$$

qui engendrent des acides polybasiques nouveaux et très complexes. L'acide $PtCl^2, Ph^2(OH)^6$ perd facilement par la chaleur une molécule d'acide chlorhydrique en donnant un second acide de formule

$$PtCl \equiv Ph^2O(OH)^5.$$

Les acides phosphoplatiniques cristallisent, bien que difficilement; ils sont très solubles dans l'eau et déliquescents.

Avec les alcools tels que l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, etc., une réaction analogue à celle que donne l'eau conduit aux éthers correspondants aux acides précédents. Ces éthers cristallisent généralement très facilement en beaux et volumineux cristaux.

En désignant par R un radical alcoolique de la forme

$$C^nH^{2n+1} (R = CH^3 \text{ méthyle} \quad \text{ou} \quad C^2H^5 \text{ éthyle}, \quad \ldots),$$

on a

$$Ph\,Cl^3PtCl^2 + 3(ROH) = Ph\,(OR)^3PtCl^2 + 3ClH,$$
$$Ph^2Cl^6PtCl^2 + 6(ROH) = Ph^2(OR)^6PtCl^2 + 6ClH.$$

Les éthers de la première série $[Ph(OR)^3, PtCl^2]$ s'unissent directement à l'oxyde de carbone, à l'éthylène, au trichlorure de phosphore, d'où naissent les composés

$$\begin{matrix} Ph(OR)^3 \\ | \\ CO \end{matrix} \Big> PtCl^2, \quad \begin{matrix} Ph(OR)^3 \\ | \\ C^2H^4 \end{matrix} \Big> PtCl^2, \quad \begin{matrix} Ph(OR)^3 \\ | \\ PhCl^3 \end{matrix} \Big> PtCl^2.$$

Ce dernier produit, en réagissant sur l'eau, donne l'éther acide

$$\begin{matrix} Ph(OR)^3 \\ | \\ Ph(OH)^3 \end{matrix} \Big> PtCl^2;$$

en réagissant sur un alcool R'OH, il donne l'éther mixte

$$\begin{matrix} Ph(OR)^3 \\ | \\ Ph(OR')^3 \end{matrix} \Big> PtCl^2.$$

Les éthers $Ph(OR)^3, PtCl^2$ et $Ph^2(OR)^6, PtCl^2$ font double décomposition avec les sels d'argent, en échangeant la moitié de leur chlore contre le radical de l'acide du sel d'argent

$$Ph(OR)^3PtCl^2 + AzO^3Ag = ClAg + Ph(OR)^3PtClAzO^3.$$

L'ammoniaque s'unit directement aux éthers $Ph^2(OR)^6.PtCl^2$ en donnant le dichlorhydrate d'une base nouvelle. On a

$$Ph^2(OR)^6, PtCl^2 + 2AzH^3 = Ph^2(OR)^6, Pt(AzH^2)^2\,2ClH.$$

Avec les éthers de la forme

$$Ph(OR)^3PtCl^2$$

on fixe également $2\,AzH^3$ et l'on a le dichlorhydrate

$$Ph(OR)^3Pt(AzH^2)^2 2\,ClH;$$

en même temps, il s'ajoute à la molécule une molécule d'ammoniaque, d'où le composé

$$\left.\begin{matrix}Ph(OR)^3\\ AzH^3\end{matrix}\right\rangle Pt(AzH^2)^2,\ 2\,ClH.$$

Ces chlorhydrates perdent facilement, sous l'influence de la chaleur, la moitié de leur chlore à l'état de chlorure de radical alcoolique. On a

$$Ph^2(OR)^6, Pt(AzH^2)^2, 2\,HCl = ClR + AzH^3 + \left.\begin{matrix}Ph(OR)^3\\ PhO(OR)^2\end{matrix}\right\rangle PtAzH^2,\ ClH,$$

$$\begin{matrix}Ph(OR)^3, Pt(AzH^2)^2, 2\,HCl = ClR + AzH^3 + \\ AzH^3\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}AzH^3\\ PhO(OR)^2\end{matrix}\right\rangle PtAzH^2,\ ClH.$$

En résumé, mes expériences établissent l'existence de quatre séries de composés phosphoplatiniques

1°	$PhCl^3PtCl^2$,	$Ph(OH)^3PtCl^2$,	$Ph(OR)^3PtCl^2$,
2°	$Ph^2Cl^6PtCl^2$,	$Ph^2(OH)^6PtCl^2$,	$Ph^2(OR)^6PtCl^2$,
3°	$\left.\begin{matrix}PhCl^3\\ M_{''}\end{matrix}\right\rangle PtCl^2$,	$\left.\begin{matrix}Ph(OH)^3\\ M_{''}\end{matrix}\right\rangle PtCl^2$,	$\left.\begin{matrix}Ph(OR)^3\\ M_{''}\end{matrix}\right\rangle PtCl^2$,
4°	$PtCl \equiv Ph^2O(OR)^5$.		

III. *Recherches sur un nouveau radical platino-stannique.* — Un alliage de platine et d'étain (1 partie de platine pour 4 parties d'étain), grenaillé après fusion et traité par l'acide chlorhydrique étendu, pour dissoudre l'excès d'étain, laisse un résidu formé de minces paillettes cristallines ayant, après dessiccation, l'aspect et le toucher, ainsi que la couleur du graphite. Ces paillettes représentent le chlorure d'un radical platino-stannique. En les épuisant par l'eau ammoniacale, on leur enlève le chlore et l'on obtient l'hydrate d'oxyde du même radical.

L'hydrate d'oxyde réduit par l'hydrogène fournit le radical libre, dont la formule est

$$Pt^2Sn^3.$$

Par l'oxydation directe, on obtient l'oxyde anhydre de la forme

$$Pt^2Sn^3O^3.$$

Ces corps sont remarquables par leurs propriétés catalytiques, comparables à celles de la mousse de platine.

Leur existence offre un intérêt d'un autre ordre. Jusqu'ici on admettait que les métaux alliés entre eux se comportent, sous l'influence des réactifs dissolvants (acides, etc.), comme un mélange des métaux constituants; ceux-ci donnant, chacun pour son compte, le composé salin qui lui correspond.

La transformation de l'alliage platino-stannique en chlorure, en hydrate d'oxyde, en oxyde platino-stanniques montre que l'union entre les deux métaux peut persister, même dans les combinaisons obtenues après la dissolution des deux métaux.

Ce fait permet d'expliquer pourquoi, dans un alliage d'argent et de platine, l'acide azotique dissout le platine en même temps que l'argent; pourquoi, dans un alliage de platine et d'iridium, l'eau régale attaque l'iridium, qu'il laisse tout à fait intact lorsque ce métal est seul. On peut admettre qu'il se forme des combinaisons transitoires, mixtes, se dédoublant ensuite en composés unimétalliques.

IV. *Carbure de platine.* — Lorsqu'on dirige un courant de cyanogène sur de la mousse de platine chauffée au rouge sombre dans un tube, il se dégage de l'azote et il se forme un carbure de platine noir, infusible et insoluble, dont la composition répond à la formule

$$C^2Pt.$$

La mousse de platine décompose facilement l'acétylène au rouge sombre; la masse devient incandescente; il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient un carbure de platine de composition variable. Ce qu'il y a de remarquable dans ce phénomène, c'est que la mousse de platine se gonfle considérablement en augmentant de plusieurs fois son volume, de manière à former rapidement un bouchon qui obstrue le tube dans lequel on opère. La masse charbonneuse contient du platine dans toute son étendue; elle en renferme d'autant moins qu'on s'éloigne davantage du fragment initial de mousse. Le platine, en décomposant

l'acétylène en noir de fumée et en hydrogène, avec dégagement de chaleur, chemine et se déplace de manière à se répandre, sans le secours d'un mélange mécanique, dans le charbon déposé. J'ai donné à ce phénomène curieux le nom de *diffusion sèche*.

Avec le fer, on obtient quelque chose d'analogue. En dirigeant certains carbures du pétrole à travers un tube en fer vide et chauffé au rouge sombre, on constate souvent, au point de contact de la vapeur carburée avec les parois du métal chaud, la formation rapide d'un véritable bouchon de noir qui obstrue la lumière du tube.

Toute la masse du charbon, même celle prise au centre du bouchon, est fortement imprégnée de fer qui a voyagé des parois internes au centre.

Un de mes anciens élèves, M. Colson, a étudié récemment, d'après mes conseils, les lois de la diffusion sèche.

CHAPITRE IV.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS ACÉTIQUES DES PRINCIPES HYDROCARBONÉS NEUTRES : CELLULOSE, AMIDON, SUCRES; DE LA MANNITE, DE LA DULCITE; DES GLUCOSIDES; DE LA SALICINE, DE L'AMYGDALINE, DU TANNIN ET DES MATIÈRES COLORANTES VÉGÉTALES. — SYNTHÈSE DE GLUCOSIDES NATURELS (1).

J'ai, le premier, appelé l'attention des chimistes sur la facilité avec laquelle l'acide acétique anhydre réagit sur un grand nombre de principes organiques, contenant un ou plusieurs groupes alcooliques, pour former des dérivés acétylés.

J'ai utilisé cette réaction : 1° pour déterminer le nombre des fonctions alcooliques simples contenues dans la molécule d'un corps, c'est-à-dire le degré d'atomicité de l'alcool; 2° pour rechercher si un principe immédiat joue ou non le rôle d'alcool; 3° pour préparer et étudier des dérivés acétiques qu'il serait difficile d'obtenir par une autre voie.

Cette méthode d'investigation a été employée depuis par un grand nombre de savants. En effet, l'anhydride acétique offre le grand avantage qu'en réagissant vers 140° sur un corps il donne, comme complément du dérivé acétylé, de l'acide acétique cristallisable monohydraté, qui n'exerce généralement pas d'action secondaire sur les matières organiques mises à l'épreuve et facilite, au contraire, le phénomène en dissolvant le produit de la réaction. Le chlorure d'acétyle fournit, au contraire, comme complément, de l'acide chlorhydrique gazeux gênant à plus d'un égard; sans compter qu'avec le chlorure d'acétyle volatil à 55° on est toujours obligé d'opérer en vase clos.

La *cellulose* chauffée avec un excès d'anhydride acétique m'a donné

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 235.

comme terme ultime de l'action un dérivé triacétylé pour la formule simple $C^6H^{10}O^5$:

$$C^6H^{10}O^5 + 3\left(\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\!\!>O\right) = C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5 + 3C^2H^3O.OH;$$

ce produit est soluble dans l'acide acétique monohydraté, précipitable par l'eau. Séché, il se présente sous forme d'une poudre blanche, aisément transformable par les alcalis en acétate et en cellulose régénérée. La cellulose ne renferme donc que trois groupes alcooliques pour un poids moléculaire égal à $C^6H^{10}O^5$.

Avec l'*amidon*, on a obtenu, suivant les conditions de l'expérience, deux dérivés isomères, triacétylés, pour la formule simple $C^6H^{10}O^5$, soit

$$C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5,$$

insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide acétique, sous forme de poudres blanches, facilement saponifiables par les alcalis et régénérant : l'une de la matière amylacée non modifiée, l'autre de l'amidon soluble. Le *glycogène* fournit également un dérivé triacétylé

$$C^6H^7(C^2H^3O)^3O^5$$

spécial.

La *gomme arabique* a donné un terme intermédiaire

$$C^{12}H^{16}(C^2H^3O)^4O^{10}$$

et comme terme ultime le composé

$$C^{12}H^{15}(C^2H^3O)^5O^{10}.$$

L'*inuline de dahlia* a conduit à d'autres résultats que l'*inuline de la racine d'aunée*. Avec la première on a obtenu, suivant les conditions de l'expérience, des dérivés triacétylés, tétracétylés, hexacétylés pour la formule

$$C^{12}H^{20}O^{10} = 2(C^6H^{10}O^5).$$

Avec la seconde on a obtenu les dérivés triacétylé, pentacétylé, heptacétylé et finalement octacétylé, pour la même formule.

La *glucose* $C^6H^{12}O^6$ donne d'abord un dérivé triacétylé, puis, par une action plus énergique, la molécule se double avec élimination d'une molécule d'eau, et l'on obtient un dérivé octacétylé de la forme

$$C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}.$$

Ce dérivé est identique avec celui que l'on obtient par l'action directe et ultime de l'anhydride acétique sur le sucre de canne.

L'expérience précédente a une grande importance, puisqu'elle réalise le retour de la glucose $C^6H^{12}O^6$ à un dérivé direct du sucre de canne, $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Le sucre de lait a donné également un dérivé octacétylé

$$C^{12}H^{14}(C^2H^3O)^8O^{11}.$$

Avec la *mannite*, le premier terme résulte de la condensation de 2^{mol} de mannite avec perte de 2^{mol} d'eau et fixation d'un groupe acétyle

$$2(C^6H^{14}O^6) = 2H^2O + C^{12}H^{24}O^{10}$$
$$C^{12}H^{24}O^{10} + (C^2H^3O)^2O = C^{12}H^{23}(C^2H^3O)O^{10} + C^2H^3O.OH.$$

J'ai également obtenu la mannite hexacétique

$$C^6H^8(C^2H^3O)^6O^6.$$

L'action de l'acide acétique anhydre sur le tannin, la salicine, l'amygdaline, la quercétine, la rhamnine, la rhamnétine, la lutéoline et un grand nombre d'autres matières colorantes végétales, m'a conduit à la préparation d'une foule de dérivés acétiques intéressants.

J'ai tiré parti des dérivés acétylés formés avec tant de facilité, pour réaliser la synthèse de glucosides. On sait qu'un grand nombre de principes immédiats végétaux se dédoublent sous l'influence des acides étendus, des alcalis ou de certains ferments solubles en glucose et en d'autres produits complexes.

Jusqu'à présent, on n'avait pas su effectuer la synthèse de corps de cet ordre.

La méthode suivante m'a conduit au but : on chauffe une combinaison plombique du corps que l'on veut fixer à la glucose avec le dérivé mono-acétylé de ce dernier.

La rhamnétine plombique, par exemple, chauffée à 140° avec une solution de saccharose diacétique, a donné de la rhamnégine soluble, dédoublable, par ébullition avec les acides minéraux étendus, en glucose et en rhamnétine insoluble.

On a donc pu repasser de la rhamnétine insoluble à son glucoside naturel soluble, la rhamnine.

CHAPITRE V.

RECHERCHES SUR LE SILICIUM. — NOUVEAU RADICAL CARBOSILICIQUE.

J'ai étudié et établi la composition de l'azoture de silicium. Ce corps ne peut être obtenu qu'en chauffant du silicium cristallisé dans un tube en porcelaine porté au rouge blanc, dans une atmosphère d'azote. Il se présente sous forme d'une masse blanche cristalline, dont la composition est représentée par la formule

$$Si^2Az^3 \quad \text{ou plutôt} \quad 2(Si^2Az^3).$$

D'après mes expériences, le composé floconneux verdâtre que l'on obtient en chauffant, au rouge blanc, du silicium cristallisé, dans un petit creuset couvert, en charbon de cornues, enfoui dans un autre creuset rempli de brasque de noir de fumée, n'est pas de l'azoture de silicium, mais un azotocarbure de silicium Si^2C^2Az, formé aux dépens de l'azote qui peut pénétrer dans l'intérieur du petit creuset en charbon de cornues, du silicium qu'il renferme et du carbone. On obtient cet azotocarbure pur en traitant successivement la masse verdâtre que l'on trouve dans le creuset par une lessive alcaline caustique et chaude qui dissout l'excès du silicium, et par l'acide fluorhydrique qui enlève l'azoture de silicium. Cet azotocarbure est *remarquable* par l'impossibilité d'en brûler et d'en mettre en évidence le carbone par les méthodes ordinaires : combustion au rouge dans l'oxygène libre ou avec l'oxyde de cuivre. On ne réussit à transformer le carbone en acide carbonique qu'en chauffant au rouge naissant la matière mélangée à du chromate basique de plomb. A un moment donné, il se produit alors un vif phénomène d'incandescence et un dégagement abondant d'acide carbonique.

Le silicium chauffé au rouge blanc dans une atmosphère d'acide carbonique absorbe ce gaz avec rapidité et se transforme en un mélange d'acide silicique et d'oxycarbure de silicium SiCO ou $Si^2C^2O^2$, que l'on isole en éliminant l'excès de silicium par une lessive chaude de potasse caustique, et l'acide silicique par lavage à l'acide fluorhydrique. Ce corps offre la même résistance à la combustion du carbone associé au silicium que l'azotocarbure.

On obticnt le carbosilicium sous forme d'unc masse noire, en chauffant au rouge blanc du silicium dans un creuset en charbon de cornue enveloppé d'une brasque constituée par un mélange d'acide titanique et de charbon, qui arrête l'azote; au moyen de la lessive alcaline, on élimine l'excès de silicium.

Ces expériences établissent l'existence d'un nouveau radical, formé de carbone et de silicium, dans lequel les propriétés chimiques du carbone sont plus fortement dissimulées que dans n'importe quelle combinaison de cet élément. Ce radical forme avec l'azote et avec l'oxygène des combinaisons définies et de composition constante.

Le chlorure de silicium absorbe l'ammoniaque sèche, en se transformant en une masse solide, incolore. Celle-ci, chauffée au rouge sombre dans un courant d'hydrogène, fournit un sublimé de sel ammoniac et un résidu pulvérulent blanc, que l'eau transforme aussitôt en chlorhydrate d'ammoniaque, ammoniaque et hydrate silicique et qui se comporte, par conséquent, comme le chlorure d'un radical complexe.

La réaction entre l'ammoniaque et le chlorure de silicium est représentée par l'équation

$$5SiCl^4 + 24AzH^3 = 18ClH, AzH^3 + \underbrace{Si^5Az^6Cl^2}_{\text{Nouveau corps.}},$$

$$Si^5Az^6Cl^2 + 10H^2O + Aq = 5(SiO^2)Aq + 2ClH\,AzH^3 + 4AzH^3.$$

Le chlorure $Si^5Az^6Cl^2$, chauffé au rouge dans le gaz ammoniac sec, perd peu à peu son chlore en donnant la réaction

$$2(Si^5Az^6Cl^2) + 7AzH^3 = 4(ClH, AzH^3) + 5Si^2Az^3H.$$

On voit ainsi que l'azoture Si^2Az^3, que nous avons obtenu directement, fonctionne comme un radical monovalent.

On a donc la série très nette

Azoture de silicium..................	Si^2Az^3, Si^2Az^3
Hydrure du radical Si^2Az^3............	Si^2Az^3, H
Composé chloré intermédiaire.........	Si^2Az^3, $SiCl^2$, Si^2Az^3

Il est remarquable que le silicium et l'azote s'unissent d'après d'autres rapports atomiques que le carbone et l'azote.

Une lame de platine placée dans un petit creuset couvert en charbon de cornue enveloppé d'une brasque de noir de fumée, et porté pendant deux heures au rouge blanc, fond en un bouton métallique de platine silicié. Ce fait, établi par M. Boussingault, a été le point de départ de quelques recherches intéressantes. J'ai voulu établir par quelle voie le silicium pénètre ainsi en proportions notables dans l'intérieur du petit creuset.

Si l'on remplace dans cette expérience la brasque extérieure de noir de fumée par une brasque titanifère, qui arrête l'azote, le platine ne fond plus et ne fixe plus de silicium. Le résultat est tout aussi négatif si l'on place, au fond du creuset en charbon de cornue, des cristaux de silicium recouverts d'un disque en charbon sur lequel repose la feuille de platine, et si l'on chauffe en entourant le creuset d'une brasque titanifère.

Il résulte de ces expériences que le véhicule qui amène le silicium dans le creuset ne peut être que l'azote.

J'ai constaté que, toutes les fois qu'un tube en porcelaine est chauffé au rouge vif pendant qu'on y fait passer de l'azote associé à un élément réducteur, hydrogène ou carbone, comme dans l'ammoniaque et le cyanogène, l'intérieur du tube se trouve profondément altéré, transformé sur une épaisseur plus ou moins grande en une masse friable, grisâtre. Les parois du tube aux endroits les plus chauds sont fortement amincies, bulleuses et l'on observe des transports notables de matière.

Ces phénomènes n'ont pas lieu lorsqu'on chauffe à la même température, en dirigeant dans le tube un carbure d'hydrogène ou de l'hydrogène. L'azote est nécessaire et la formation d'azoture de silicium et d'azotocarbure aux dépens de la silice réduite joue un rôle très marqué dans ce genre d'altérations.

Une partie de ces recherches ont été effectuées en collaboration avec M. Colson.

CHAPITRE VI.

RECHERCHES RELATIVES A UN NOUVEL ACIDE DU SOUFRE, L'ACIDE HYDROSULFUREUX, ET A SES APPLICATIONS.

Une solution d'acide sulfureux, mise en contact avec du zinc, acquiert en très peu de temps des propriétés réductrices énergiques. Elle décolore instantanément la solution de sulfindigotate de soude, précipite de leurs sels les métaux, tels que l'argent et le cuivre. Ces propriétés curieuses de la solution sulfureuse qui a séjourné sur du zinc ont été le point de départ de mes recherches. J'ai démontré que ces propriétés réductrices sont dues à la formation d'un nouvel acide du soufre, moins oxygéné que l'acide sulfureux, et susceptible de se transformer à nouveau en acide sulfureux, par absorption d'oxygène.

On obtient le sel de soude de cet acide en traitant le bisulfite de soude fraîchement préparé par du zinc en copeaux ou en poudre, à l'abri de l'air et à la température ordinaire. L'analyse de ce corps, très altérable à l'air, n'a pu être faite qu'indirectement, en mesurant, au moyen d'une solution titrée de permanganate, le pouvoir réducteur de la solution de bisulfite de soude, avant et après l'action du zinc. En employant du bisulfite fraîchement préparé, j'ai trouvé, et d'une façon constante, que le rapport des deux pouvoirs réducteurs est égal à 3 : 4. Ce résultat conduit forcément à envisager l'hydrosulfite comme formé aux dépens du bisulfite normal SO, OH, ONa, par perte d'un atome d'oxygène, ce qui impose la formule

$$S, OH, ONa.$$

D'après M. Bersten, la composition du sel réducteur formé par l'action du zinc sur le bisulfite serait représentée par la formule

$$S^2O^4Na^2;$$

il dériverait du pyrosulfite $S^2O^5Na^2$ par perte de O. Il m'est impossible d'admettre cette opinion, car dans ce cas le rapport des deux pouvoirs réducteurs, avant et après l'action du zinc, serait égal à 4 : 5, ce qui est absolument contraire à l'expérience.

L'hydrosulfite de soude réduit énergiquement l'indigotine, en liqueur alcaline; il ramène d'abord les sels cuivriques à l'état de sels cuivreux, puis sépare du cuivre métallique mélangé à de l'hydrure de cuivre. L'argent est également séparé de ses solutions à l'état de métal. Toutes ces réactions se produisent à froid et immédiatement.

On ne peut comparer l'énergie réductrice de ce produit qu'à celle d'une solution alcaline de protoxyde d'étain.

J'ai fait plusieurs applications utiles et intéressantes de la facilité avec laquelle l'hydrosulfite de soude absorbe l'oxygène pour revenir à l'état de bisulfite.

Ces applications consistent en :

1° Un procédé volumétrique, par liqueur titrée, très rapide et commode, pour le dosage de l'oxygène dissous dans un milieu aqueux;

2° Un procédé volumétrique pour le dosage de l'oxygène fixé à l'hémoglobine dans le sang;

3° Une méthode d'absorption de l'oxygène dans les mélanges gazeux.

Les méthodes de dosages volumétriques de l'oxygène dissous ont été appliquées par moi à l'étude des lois de la respiration des cellules vivantes : respiration des plantes aquatiques immergées; respiration de la levure dans diverses conditions de milieu.

4° Un procédé industriel de réduction de l'indigo, applicable au montage des cuves de teinture en bleu solide. Ce procédé fonctionne actuellement et est utilisé sur une grande échelle en Angleterre et dans le nord de la France. Les cuves à l'hydrosulfite remplacent avec avantage les cuves à fermentation employées pour la teinture des laines.

PROCÉDÉS DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DE L'OXYGÈNE DISSOUS DANS L'EAU ET DE L'OXYGÈNE DU SANG.

1° *Procédé approximatif.* — Il permet d'opérer sur place, au bord d'une rivière par exemple.

Dans un bocal à large ouverture on introduit 1^{lit} ou $1^{lit},5$ de l'eau à essayer, que l'on colore avec un peu de carmin d'indigo ou d'induline soluble. Au moyen d'une burette de Mohr à longue douille on laisse couler peu à peu dans l'eau, en remuant de bas en haut ou de haut en bas avec un agitateur à palettes, une solution très étendue d'hydrosulfite, telle qu'elle résulte de l'action du zinc sur le bisulfite. On s'arrête au moment où la liqueur se décolore.

En répétant l'essai avec de l'eau saturée d'air, par agitation à une température connue, on a tous les éléments pour calculer le volume d'oxygène dissous.

2° *Procédé plus rigoureux.* — Il permet d'opérer sur 50^{cc} seulement de l'eau à essayer. Le dosage s'effectue en vase clos dans une atmosphère d'hydrogène. On prépare d'abord un milieu liquide de carmin d'indigo en excès, exactement réduit par l'hydrosulfite. Dans ce milieu on introduit un volume mesuré d'eau à essayer (50^{cc} à 100^{cc}). Il y a réoxydation d'une proportion d'indigo blanc correspondante à la dose de l'oxygène dissous; on apprécie la quantité d'indigo bleu régénéré, au moyen d'une liqueur titrée d'hydrosulfite. On arrive ainsi à une approximation de $\frac{1}{50}$. Le peu de liquide nécessaire à l'essai, la rapidité avec laquelle ce dernier peut s'effectuer rendent cette méthode précieuse et indispensable dans beaucoup de recherches. M. Pasteur, qui l'a appliquée dans son laboratoire, en fait l'éloge dans son Traité sur la bière.

3° *Procédé modifié pour le dosage de l'oxygène du sang.* — En introduisant quelques modifications dans le procédé précédent, j'ai pu le faire servir au dosage rapide de l'oxygène du sang. M. le Dr Quinquaud s'en est servi avec succès dans un grand nombre d'investigations de Chimie pathologique, pour évaluer la richesse du sang en hémoglobine.

Au cours des recherches effectuées pour établir les procédés de dosage précédents, j'ai eu l'occasion de constater un fait très remarquable. Dans un milieu acide, contenant un acide faible, tel que l'acide carbonique, l'acide acétique ou l'acide cyanhydrique, l'hydrosulfite de soude décolore le carmin d'indigo ou le bleu d'induline, qui ont servi à teinter l'eau, au moment précis où le réducteur a absorbé la moitié de

l'oxygène dissous ; l'autre moitié reste momentanément fixée à l'eau, sous une forme spéciale ([1]), et n'agit plus que très lentement sur de nouvelles quantités d'hydrosulfite. Dans un milieu tiède et alcalin plutôt que neutre, la totalité de l'oxygène dissous entre en activité pour oxyder l'hydrosulfite.

Les causes d'incertitude qui résultent, pour le dosage, de ce phénomène bizarre ont été entièrement écartées dans le second procédé, qui est le plus exact. Les conditions sont telles que *tout* l'oxygène est fixé. Dans le premier procédé, approximatif, on ne dose en réalité que la moitié de l'oxygène, *aussi bien* dans l'eau soumise à l'essai que dans l'eau saturée qui sert de point de comparaison et dont on connaît le titre oxymétrique.

J'ai été secondé par M. Ch. Risler dans l'établissement du procédé de dosage de l'oxygène dissous. M. de Lalande m'a prêté un concours très précieux dans les applications de l'hydrosulfite à la réduction de l'indigo.

([1]) Celle d'une espèce d'eau suroxygénée.

CHAPITRE VII.

RECHERCHES DE CHIMIE BIOLOGIQUE.

I. *Études sur la respiration des végétaux aquatiques à feuilles vertes.* — J'ai pu reconnaître très nettement, au moyen des titrages à l'hydrosulfite, l'existence simultanée des deux phénomènes opérés par les cellules vertes des feuilles : la décomposition de l'acide carbonique et le dégagement d'oxygène sous l'influence de la lumière, d'une part; l'absorption d'oxygène et la formation d'acide carbonique, d'autre part. Le second phénomène s'observe seul dans l'obscurité. A une température de 45° à 50°, la cellule à chlorophylle perd la propriété de décomposer l'acide carbonique; mais elle continue à absorber l'oxygène. On arrive ainsi à isoler les deux réactions qui sont simultanées par la feuille insolée.

J'ai étudié dans ce travail l'influence exercée par les diverses conditions physiques et par la composition du milieu sur la rapidité de la décomposition de l'acide carbonique.

II. *Études sur la respiration de la levure de bière.* — La levure de bière respire comme toutes les cellules vivantes, en absorbant l'oxygène du milieu et en formant de l'acide carbonique. Mes recherches avaient pour but d'étudier la marche du phénomène, ses lois et l'influence des diverses conditions. J'ai pu établir ainsi les lois suivantes :

1° Pour une même levure et dans les mêmes conditions de milieu et de température, la dose d'oxygène absorbé dans l'unité de temps, par l'unité de poids de levure, est constante. La dose d'oxygène absorbé est proportionnelle à la quantité de levure ou au nombre des cellules.

2° La dose d'oxygène absorbé par l'unité de poids de levure dans

l'unité de temps est, toutes choses égales d'ailleurs, indépendante de la quantité d'oxygène contenu dans le milieu. Ce n'est que lorsque la proportion d'oxygène dissous est inférieure à $\frac{1}{2}$ centimètre cube par litre que l'activité respiratoire commence à s'affaiblir.

3° L'activité respiratoire varie notablement avec la température du milieu : de 0° à 10°, elle est nulle ou très faible; elle croît lentement de 10° à 18°, et rapidement de 18° à 25° où elle atteint son maximum; jusque vers 50°, elle reste à peu près stationnaire; après 55°, la vitalité de l'organisme est brusquement détruite.

4° L'activité respiratoire dépend aussi d'un coefficient de vitalité. Une levure jeune et fraîche absorbe plus d'oxygène qu'une levure altérée et ramollie.

5° L'activité respiratoire peut varier suivant la nature des produits combustibles mis en présence des cellules. Lorsque, après avoir mesuré l'activité avec la levure seule, cas dans lequel elle brûle ses propres matériaux, on répète la même mesure avec la même levure mise en présence de principes combustibles, on constate une augmentation de l'activité respiratoire.

Celle-ci est plus ou moins notable suivant la nature du combustible. L'alcool et la glucose jouent dans ce cas un rôle prépondérant; ils accélèrent l'absorption de l'oxygène beaucoup plus que d'autres produits analogues, et, fait remarquable, leur influence est à peu près équivalente. Ce résultat n'est point sans importance au point de vue biologique.

6° L'expérience suivante prouve nettement que l'activité respiratoire de la levure est indépendante de la dose d'oxygène mise à sa disposition.

On délaye un poids connu de levure dans du sang saturé d'oxygène, contenant, par conséquent, environ 20 pour 100 de son volume de ce gaz.

Le sang rouge artériel est alors ramené peu à peu à l'état de sang veineux noir; mais, si l'on mesure l'activité du phénomène, on la trouve égale à celle qui correspond à une eau aérée, ne renfermant que $\frac{1}{1000}$ de son volume d'oxygène.

7° L'activité respiratoire des cellules de levure est comparable à celle des animaux aquatiques; 100^{gr} de levure humide fraîche ab-

sorbent à peu près autant d'oxygène par minute qu'un poisson du même poids.

8° J'ai utilisé l'énergie avec laquelle la levure s'empare de l'oxygène dissous pour combiner une expérience donnant la représentation approchée de ce qui se passe lors de la transformation du sang artériel en sang veineux, par le passage de ce liquide à travers un organe. Une caisse à deux compartiments contient dans l'un du sérum clair, dans l'autre du sérum dans lequel on a délayé de la levure en quantité suffisante pour former une bouillie claire. Dans chaque compartiment sont immergés des tubes composés d'une membrane en baudruche mince, propre à la diffusion, communiquant les uns avec les autres de manière à former un long circuit. On fait cheminer, en même temps et très lentement, dans ces deux systèmes de tubes, du sang rouge saturé d'oxygène. Il sort rutilant et non modifié du tube immergé dans le sérum pur; il est transformé en sang veineux noir au sortir du tube plongé dans le sérum avec levure. Celle-ci absorbe, en effet, comme les cellules vivantes d'un organe, l'oxygène qui, du sang, diffuse dans le sérum à travers la membrane.

III. *Recherches chimiques sur la levure de bière.* — Le protoplasma des cellules de levure de bière est très voisin par sa composition de celui des cellules animales. On peut donc, par analogie, transporter à celles-ci les résultats obtenus avec la première. Comme, de plus, la levure se prête à des expériences quantitatives très précises, il y a grand intérêt à suivre les modifications chimiques qu'éprouve cet organisme dans les diverses conditions où il peut se trouver, et pendant qu'il accomplit les fonctions qui lui sont propres. Ces considérations m'ont amené à diriger mes recherches dans ce sens.

J'ai d'abord étudié les produits solubles qui se forment pendant le ramollissement de la levure, lorsque celle-ci, conservée en pâte humide dans un endroit chaud, digère pour ainsi dire ses propres principes. J'ai reconnu, comme l'avait indiqué M. Béchamp, la production d'une certaine quantité de leucine et de tyrosine, la séparation d'une matière gommeuse et aussi de sucre qui fermente (fermentation consécutive de M. Pasteur); j'ai de plus signalé, parmi les produits de la transformation physiologique des principes non diffusibles de la levure en principes

solubles, diffusibles, la présence de xanthine, d'hypoxanthine et de carnine, corps qui n'avaient jusqu'alors été trouvés que dans l'organisme animal.

D'après mes expériences, le ramollissement physiologique de la levure est accompagné d'une production considérable de ferment inversif.

Au moyen d'analyses immédiates et élémentaires multipliées et convenablement combinées, j'ai pu établir le bilan général des phénomènes chimiques opérés dans la levure de bière, pendant son fonctionnement dans telle ou telle direction.

Exemple. — Pour une levure donnée, on dose le poids de matière sèche qu'elle contient, le poids des matériaux insolubles et celui des matériaux solubles. On détermine la composition élémentaire de ces divers produits et l'on répète les mêmes mesures après que la levure a été placée dans des conditions déterminées. La comparaison de ces divers résultats donne le bilan général de la réaction chimique. Les conclusions auxquelles j'arrive ainsi sont importantes :

1° Conservée dans un milieu aqueux non aéré et sans sucre, la levure digère son protoplasma albuminoïde et le convertit en principes solubles et diffusibles. Son azote passe en partie dans le liquide ambiant, sous forme de composés amidés. Le poids de l'azote de la partie insoluble diminue notablement, environ de moitié.

2° Conservée dans un milieu aqueux aéré et non sucré, dans les mêmes conditions que précédemment, la levure ne se modifie que très peu. Le poids et la composition élémentaire de la partie insoluble et de la partie soluble ne changent pas sensiblement.

Il résulte de là que deux phénomènes inverses et simultanés peuvent s'accomplir dans la cellule vivante :

1° Un phénomène de décomposition et de désassimilation n'exigeant pas le concours de l'oxygène et tendant à dédoubler les principes albuminoïdes en composés plus simples;

2° Un phénomène de synthèse où l'intervention de l'énergie fournie par l'acte respiratoire est indispensable et qui reconstitue les composés complexes aux dépens de termes plus simples. Cela est si vrai, que si, après une digestion à l'abri de l'oxygène, on fait intervenir l'oxygène, en laissant la levure en présence des produits du premier dédoublement, l'organisme se reconstitue peu à peu à l'état initial.

De l'équilibre de ces deux systèmes de réactions inverses, résulte le maintien de l'intégrité de la cellule en présence de l'oxygène.

3° La levure conservée dans un milieu non aéré, mais sucré, désassimile plus que dans un milieu aéré et moins que dans un milieu non aéré et non sucré; d'où il résulte que l'énergie fournie par la décomposition du sucre en alcool et en acide carbonique, décomposition qui est une véritable combustion intramoléculaire, peut suppléer, mais dans une certaine mesure seulement, celle donnée par la combustion.

Dans un milieu sucré et aéré, le poids des matériaux insolubles augmente au lieu de diminuer. Cette augmentation porte non sur l'azote, mais sur le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, ce qui prouve que la proportion de principes hydrocarbonés par rapport aux matières azotées augmente sensiblement, une partie du sucre entrant dans la cellule sous forme de cellulose.

Avant ces expériences, on n'avait point formulé d'une façon aussi précise les phénomènes généraux, chimico-biologiques, qui se passent pendant la vie des cellules. J'ai aussi montré que la levure lavée, privée ainsi de certains de ses produits solubles et notamment de ses phosphates, perd en partie son pouvoir comme agent de synthèse en présence de l'oxygène, ou sous l'influence de la fermentation du sucre. On voit alors l'acte de désassimilation prendre le dessus et dominer même dans les cas où avec la levure non lavée il est compensé par la réaction inverse.

Des idées générales de ce genre, sur l'équilibre entre l'assimilation et la désassimilation, entre la synthèse et l'analyse intra-organiques, ont déjà été émises par d'autres auteurs; mais elles se présentent ici appuyées sur des résultats analytiques variés et précis, et sortent par conséquent du domaine d'une théorie hypothétique plus ou moins séduisante, pour entrer dans celui des faits.

Ces résultats montrent nettement tout le parti que l'on peut tirer de ces méthodes d'investigation appliquées à un organisme cellulaire simple et de plus facile à manier et à doser.

CHAPITRE VIII.

RECHERCHES DIVERSES DE CHIMIE MINÉRALE.

I. *Action de l'acide sulfurique anhydre sur les chlorures de carbone* [1]. — J'ai montré que d'une façon générale l'acide sulfurique anhydre réagit sur un chlorure de carbone, en échangeant une partie de son oxygène contre une partie du chlore du chlorure de carbone. Il en résulte des oxychlorures de soufre et des oxychlorures de carbone.

Avec le perchlorure de carbone CCl^4, on a

$$CCl^4 + 2\,SO^3 = \underset{\text{Chlorure de pyrosulfuryle.}}{S^2O^5Cl^2} + \underset{\text{Phosgène.}}{CCl^2O}.$$

Cette réaction constitue un excellent procédé de préparation du phosgène liquide.

Avec le protochlorure de carbone on a

$$C^2Cl^4 + SO^3 = SO^2 + \underset{\text{Aldéhyde perchlorée.}}{C^2Cl^4O}.$$

Avec le sesquichlorure de carbone on a

$$C^2Cl^6 + 2\,SO^3 = S^2O^5Cl^2 + C^2Cl^4O.$$

II. *Recherches sur le carbone de la fonte blanche.* — La fonte blanche en poudre a été traitée par du sulfate de cuivre dissous. On obtient ainsi du sulfate de fer et du cuivre métallique, mélangé au carbone de la fonte. En dissolvant le cuivre à froid au moyen du chlorure ferrique, on a comme résidu le carbone combiné auparavant au fer, mélangé à un peu de silice et à quelques paillettes de graphite. J'ai démontré que

[1] *Bulletin de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 482.

le carbone, ainsi isolé sous forme d'une poudre noire, n'est pas du carbone libre, mais un véritable hydrate défini de carbone, qui dégage brusquement de l'eau lorsqu'on le chauffe à une température supérieure à 200°; que l'acide azotique attaque et dissout facilement en donnant un dérivé nitré, soluble en rouge dans l'alcool.

La séparation à froid du carbone combiné au fer, par des réactions chimiques, sous forme d'un hydrate défini, peut être rapprochée de ce qui se passe lors de la décomposition de l'acide carbonique à la lumière, par les feuilles vertes. On sait que l'oxygène se dégage, et que le carbone se transforme en principes organiques hydrocarbonés. L'expérience précédente réalise donc, sous une forme très nette, une synthèse analogue à celle que produisent les végétaux; j'ajoute que cette expérience a été précisément faite dans le but d'obtenir un phénomène comparable. J'ai fondé, sur les faits précédents, une méthode assez pratique et assez exacte de dosage simultané du carbone combiné et du carbone graphitoïde de la fonte. Le résidu, après dissolution du cuivre, est oxydé par l'acide azotique, après évaporation à sec au bain-marie.

On dissout le dérivé nitré dans l'alcool et on le pèse après évaporation de l'alcool. La partie insoluble dans l'alcool est formée de silice et de paillettes de graphite, que l'on dose par combustion.

III. *Étude de quelques phénomènes intéressants qui accompagnent les combustions de mélanges dilués d'hydrogène et d'oxygène.* — Un mélange de 900^{vol} d'oxygène et de 100^{vol} d'hydrogène se trouve près de la limite de dilution de l'hydrogène, au delà de laquelle la combustion provoquée par une étincelle ne se propage plus.

Lorsqu'on cherche à faire détoner un semblable mélange dans un eudiomètre long de $0^m,80$ à $0^m,85$, on constate les faits suivants : la combustion ne se propage qu'entre deux limites de longueurs de colonnes gazeuses. Entre ces limites, elle est tantôt totale et s'étend de haut en bas du tube eudiométrique, tantôt elle s'arrête au quart et à la moitié du chemin ; souvent la propagation de la combustion se fait en deux, trois ou quatre temps successifs, nettement accusés par les variations brusques de niveau de la colonne mercurielle. Ces faits dénotent un régime vibratoire spécial dans la colonne gazeuse, au moment de la combustion.

Dans l'expérience précédente, on fait varier simultanément la longueur de la colonne gazeuse et la pression.

En maintenant la pression constante, au moyen d'un dispositif convenable, et en faisant varier la longueur de la colonne, on trouve qu'à chaque pression correspond une longueur limite de colonne gazeuse, au delà de laquelle la combustion ne se propage plus.

La courbe ainsi obtenue offre un maximum, ce qui explique pourquoi, dans l'expérience du tube eudiométrique ouvert à la partie inférieure, les longueurs de colonnes gazeuses, pour lesquelles la combustion se propage, sont comprises entre deux limites.

Avec des tubes eudiométriques de plus de 1^m, la combustion ne se propage en aucun cas. Ce résultat s'accorde avec la loi, car, dans ce cas, on ne peut jamais, pour une pression déterminée, avoir une longueur de colonne inférieure à la longueur limite pour la pression de l'expérience.

J'ai étudié les limites des combustibilités de mélanges de carbure (hydrogènes protocarboné et bicarboné, acétylène, hydrure d'éthyle) avec l'oxygène. En général, d'après mes expériences, la combustion ne se propage plus, lorsque la dose d'oxygène est inférieure à celle qui donnerait, dans une combustion incomplète, volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Pour le gaz des marais, elle est un peu au-dessous de 2^{vol} de CH^4 pour 2^{vol} d'oxygène

$$CH^4 + O^2 = CO + H^2O + H^2.$$

Il en est de même pour l'éthylène

$$C^2H^4 + O^2 = C^2O^2 + H^4.$$

Pour l'acétylène, elle est un peu au-dessous de 2^{vol} d'acétylène pour 1^{vol} d'oxygène

$$C^2H^2 + O = CO + C + H^2.$$

Un mélange de 1^{vol} de gaz des marais, avec un peu moins de 1^{vol} d'oxygène, brûle à l'extrémité d'une éprouvette comme s'il n'y avait pas d'oxygène, avec une flamme superficielle, qui ne se propage pas. Lorsqu'on dirige à travers un tube en verre, chauffé au rouge sombre, un mélange de 1^{vol} d'éthylène et de moins de 1^{vol} d'oxygène, on ob-

tient des quantités notables d'oxyde de méthylène

$$C^2H^4 + O^2 = (CH^2O)^2.$$

En remplaçant l'oxygène par du bioxyde d'azote, il se forme en outre de l'acide cyanhydrique.

IV. *Recherches sur l'allotropie métallique.* — J'ai signalé l'existence d'une modification allotropique du cuivre, remarquable par son oxydabilité à la température ordinaire.

On l'obtient en décomposant, par un courant faible, une solution d'acétate un peu basique de cuivre, dans une auge étroite et haute qui permet de donner à l'électrode positive, soluble, des dimensions assez notables. Dans ces conditions, le cuivre, qui se dépose sur une lame négative en platine, de moindres dimensions que la lame positive et placée verticalement à peu de distance, jouit de propriétés très différentes de celles du cuivre ordinaire d'électrolyse. Il a une couleur de bronze, est cassant, moins dense que le cuivre ordinaire. Exposé à l'air, après lavage, il se couvre très vite d'une pellicule d'oxyde qui, produisant l'effet des lames minces, donne lieu à de très belles colorations, allant du gros bleu indigo au jaune rougeâtre.

Cette modification est facilement attaquée par un acide nitrique faible à 10 pour 100, et dégage un mélange de protoxyde d'azote et de bioxyde, dans lequel domine le protoxyde. Avec le cuivre ordinaire, l'attaque est notablement plus lente et donne surtout du bioxyde, avec très peu de protoxyde. Le cuivre divisé obtenu en traitant l'oxydule de cuivre par l'acide nitrique étendu n'est pas attaqué du tout. Chauffé avec de l'eau en tube scellé à 140°, le cuivre allotropique se change rapidement en cuivre ordinaire, sans dégagement de gaz aucun. Ce changement se fait quelquefois brusquement sous l'influence d'une vibration; rentrée brusque et choc d'une colonne d'air dans un espace vide; il est alors accompagné d'un dégagement sensible de chaleur.

On obtient cette modification avec son maximum d'activité en appliquant une lame de zinc bien décapée sur une surface métallique blanche (platine, argent, étain), couverte d'une solution d'acétate de cuivre. Après quelques secondes de contact, en retirant la lame de zinc, on trouve à la surface du métal (platine, etc.) une couche mince

de cuivre, de couleur de bronze clair, qui s'oxyde dès qu'elle est exposée à l'air, en s'irisant des plus belles nuances.

Par l'électrolyse d'une lessive de potasse, au moyen d'une électrode positive soluble en plomb, on voit se déposer peu à peu, sur la lame négative, du plomb en éponge amorphe et très altérable. Ce plomb se convertit à l'air, à froid, en paillettes de litharge.

Dès que le plomb atteint dans la liqueur une certaine dose, il se sépare en cristaux doués des propriétés du plomb ordinaire.

La décomposition électrolytique d'une solution ammoniacale d'argent fournit ce métal sous forme d'un dépôt rouge foncé, devenant blanc dès qu'on le met en contact avec une liqueur légèrement acidulée.

Ces faits prouvent que l'on peut obtenir des modifications allotropiques des métaux et que ce genre de phénomènes ne s'applique pas seulement aux métalloïdes.

V. *Recherches sur le soufre.* — J'ai montré que le soufre, maintenu en surfusion dans un matras, commence à cristalliser vers 90°. Il se forme au sein de la masse liquide un ou deux cristaux devenant peu à peu volumineux, adhérant en un point à la paroi du vase. En retournant brusquement le vase pour décanter la partie restée liquide, on met à nu les cristaux formés. Ce sont des octaèdres qui, d'après M. Friedel, qui a bien voulu les examiner, sont identiques par leur forme avec ceux de la nature.

Mes expériences ont établi que le soufre brûlant dans l'oxygène sec, avec l'éclat qu'on lui connaît, donne non seulement de l'acide sulfureux, mais encore de l'acide sulfurique anhydre, et, très probablement, de l'acide persulfurique. On obtient, en effet, de petites quantités d'un corps liquide qui décolore énergiquement l'indigo.

VI. *Recherches sur les acétonitrates de chrome.* — J'ai préparé et étudié un certain nombre de sels de chrome nouveaux à deux acides, et notamment des acétonitrates. J'ai étudié particulièrement l'action de la chaleur sur ces produits.

Les résultats obtenus sont du même ordre que ceux signalés par M. Scheurer-Kestner dans son beau travail sur les acétonitrates de fer.

CHAPITRE IX.

RECHERCHES DIVERSES DE CHIMIE ORGANIQUE.

I. Dans un travail étendu sur l'action de l'iode, sur le toluène et quelques autres carbures, en vasc clos et à température élevée (200°), j'ai établi le sens général du phénomène assez compliqué qui se produit.

L'iode enlève de l'hydrogène et forme de l'acide iodhydrique; les résidus de carbure se soudent et donnent des produits plus condensés et moins riches en hydrogène que le carbure initial.

Avec le toluène, le premier terme de la réaction est le benzyltoluène formé d'après l'équation

$$2(C^7H^8) + I^2 = 2IH + C^{14}H^{14}.$$

La réaction ne s'arrête pas là et donne à côté du benzyltoluène des carbures de plus en plus condensés et de moins en moins riches en hydrogène, parmi lesquels on a pu isoler un carbure solide, coloré en rouge.

II. *Recherches sur les carbures du pétrole du Caucase.* — Lorsqu'on soumet les parties du pétrole du Caucase volatiles au-dessous de 300° à l'action d'un grand excès (5p à 6p) d'acide sulfurique fumant, on enlève divers carbures appartenant soit à la série aromatique, soit à la série térébénique. La partie non attaquée par l'acide de Nordhausen est presque uniquement composée d'un mélange de carbures ayant les propriétés générales des carbures saturés de la série grasse dont la formule générale est C^nH^{2n+2}. Ces carbures, dont les plus volatils distillent entre 80° et 100°, et dont les moins volatils ne passent qu'à 350° dans le vide, ne sont attaquables ni par l'acide sulfurique fumant

et froid, ni par l'acide azotique fumant, ni par le permanganate de potasse. Le chlore et le brome ne donnent pas de produits d'addition, mais seulement des produits de substitution. Malgré cette inertie chimique qui les rapproche des paraffines C^nH^{2n+2}, leur composition élémentaire est exactement celle des carbures éthyléniques incomplets C^nH^{2n}. J'ai donné à ces carbures le nom général de *paraffènes* pour rappeler leur analogie avec les paraffines.

Par des distillations fractionnées multipliées, j'ai pu isoler quelques-uns des termes de cette série. Leur odeur est faiblement camphrée. Sous l'influence de la chaleur rouge, ils se décomposent en hydrogène, gaz hydrogènes carbonés et en carbures de la série aromatique : benzine, toluène, xylène, naphtaline, anthracène, etc.

Parmi les produits de la décomposition sèche de ces carbures au rouge naissant, j'ai constaté la présence de carbures incomplets : amylène, crotonylène, valérylène, etc.

III. *Bromure d'éther et combinaisons moléculaires du brome.* — J'ai découvert et étudié une combinaison cristallisée, définie, de brome et d'éther sulfurique. Elle répond à la formule $C^4H^{10}O, Br^3$ et prend naissance lorsqu'on ajoute 3^{at} de brome à 1^{mol} d'éther sulfurique bien sec et fortement refroidi. Au bout de quelque temps, le mélange se prend en une masse cristalline rouge, composée de prismes rappelant par leur aspect les cristaux d'acide chromique.

Chauffé à 100° en vase clos, ce corps se décompose en acide bromhydrique, eau, bromal et dialdéhyde dibromé.

J'ai également montré que ce cas n'est pas isolé et qu'un certain nombre de composés organiques : alcool, éther acétique, acide acétique, bromure d'éthylène, etc., sont susceptibles de former avec le brome des composés peu stables, dans lesquels la couleur du brome n'est pas détruite.

Le fait est d'autant plus intéressant que les composés qui fixent ainsi le brome sont des composés réputés complets ou saturés.

Ces combinaisons spéciales appartiennent donc à la classe des combinaisons dites *moléculaires*, dont les lois de formation ne rentrent pas dans la théorie qui embrasse les combinaisons chimiques proprement dites.

IV. *Action de la potasse sur le bromure d'éthylène monobromé.* — J'ai étudié les conditions d'action de la potasse sur le bromure d'éthylène et le bromure d'éthylène monobromé, de manière à obtenir à volonté et isolément de l'éthylène monobromé, ou dibromé, ou de l'acétylène et de l'acétylène bromé, corps qui se forment simultanément dans les traitements ordinaires du bromure d'éthylène et du bromure d'éthylène monobromé par l'hydrate de potasse.

V. J'ai obtenu par la réaction de l'acide cyanhydrique sur la glucose, en présence de l'eau, à 100°, un acide nouveau, dérivé du glucose d'après la réaction

$$C^6H^{12}O^6 + CAzH + H^4O^2 = AzH^3 + C^7H^{14}O^8.$$

Cette réaction montre qu'il existe dans la glucose un groupe aldéhydique, ce que son pouvoir réducteur établissait déjà.

VI. *Action comparée du potassium et du sodium sur la benzine et les carbures homologues.* — Le sodium, chauffé en vase clos à 200° avec de la benzine pure, se recouvre peu à peu d'une croûte noire. L'action, lente au début, s'accélère au bout de 24 heures. Avec 30^{gr} de benzine et 7^{gr} à 10^{gr} de sodium, et en prenant les précautions nécessaires pour renouveler les surfaces métalliques, on trouve le contenu du tube pris en une masse brune demi-solide.

Le produit renferme alors du sodium, qui, avec de l'alcool ou de l'eau, dégage une quantité d'hydrogène à peu près double de celle que donnerait seul le poids du métal employé. La benzine se trouve transformée en produits moins riches en hydrogène qu'elle ne l'est elle-même : diphényle, benzine diphénylée et carbures plus condensés, liquides ou solides. On trouve de plus une proportion notable, environ la moitié du poids de la benzine employée, d'une poudre brun marron, insoluble dans tous les dissolvants et dont l'analyse conduit d'une façon constante à une expression de la forme $(C^6H^3)^m$. Il y a cependant dans les analyses un déficit de 2,5 à 3 pour 100, qui conduit à faire admettre dans le produit la présence d'un peu d'oxygène. Il est difficile de dire à quel moment l'oxygène signalé s'est fixé sur le corps. Se trouve-t-il à l'état d'impureté dans la benzine elle-même, ou provient-il d'une fixation d'eau pendant les lavages?

Quoi qu'il en soit, le sens général du phénomène est net. En raison de son affinité pour l'hydrogène, le sodium enlève ce corps à la benzine et se change en hydrure, ce qui explique la production d'une quantité d'hydrogène supérieure à ce que donnerait le métal initial. Le carbure déshydrogéné est transformé en produits de plus en plus condensés et de moins en moins riches en hydrogène :

$$2(C^6H^6) - H^2 = C^{12}H^{10}, \quad \text{Diphényle.}$$
$$3(C^6H^6) - H^3 = C^{18}H^{15}, \quad \text{Benzine diphénylée.}$$

et en général

$$m(C^6H^6) - H^m = C^{m\times 6}H^{m\times 6-m}.$$

Avec le potassium, l'action est plus rapide, le carbure est converti au bout de quarante-buit beures, à 200°, en une masse solide *jaune* qui par l'eau ou l'alcool dégage notablement *moins* d'hydrogène que n'en donnerait le métal initial. On trouve de plus dans la masse des carbures plus riches en hydrogène que la benzine initiale.

Il se forme donc des produits de substitutions potassés, que l'eau, l'alcool ou l'acide chlorhydrique décomposent en donnant

$$KHO, C^2H^5KO \quad \text{ou} \quad ClK,$$

et un carbure correspondant.

La réaction est de la forme

$$2(C^mH^m) + K = C^mH^{m-1}K + C^mH^{m+1},$$
$$C^mH^{m-1}K + ClH = ClK + C^mH^m.$$

Dans l'action du potassium sur la benzine, il ne se forme pas de produit brun marron; mais on obtient quelques grammes (pour 30gr de benzine 2gr à 5gr) d'un corps solide, jaune, très condensé et qui paraît également contenir un peu d'oxygène.

Ces faits sont intéressants, surtout parce qu'ils établissent une distinction nette entre le mode d'action du sodium et du potassium. Les résultats fournis par les deux métaux ne sont nullement comparables et équivalents.

VII. *Recherches sur les matières colorantes de la garance.* — J'ai soumis à une analyse immédiate minutieuse le produit connu sous le nom

de *purpurine commerciale*, produit retiré de la garance d'Alsace par la méthode de E. Kopp. Ces recherches m'ont permis d'isoler la *purpurine pure* sous forme de longues et belles aiguilles rouges. Les analyses m'ont montré que la purpurine ne diffère de l'alizarine que par de l'oxygène en plus. Ce résultat, nouveau alors, a été confirmé depuis par la transformation de l'alizarine en purpurine, effectuée par M. de Lalande par voie d'oxydation.

J'ai découvert en même temps trois nouvelles matières colorantes : la pseudopurpurine, la matière orange ou hydrate de purpurine et la matière jaune ou xanthopurpurine, isomère de l'alizarine.

D'après mes expériences, la xanthopurpurine s'obtient artificiellement en réduisant la purpurine au moyen d'une solution de stannite de soude.

Les formules assignées à ces divers corps dans mon Mémoire, à une époque où l'on envisageait l'alizarine comme un dérivé de la naphtaline, ont toutes été modifiées depuis que l'on sait, par les travaux de Graebe et Liebermann, que le carbure correspondant aux matières colorantes de la garance est l'anthracène. Mais ces changements n'ont pas fait disparaître les relations réciproques de composition que j'avais établies entre l'alizarine, la purpurine, la xanthopurpurine. Mes analyses se rapportent plutôt mieux, que moins bien, aux nouvelles formules anthracéniques.

J'ai démontré le premier que l'alizarine et la purpurine s'unissent directement à l'ammoniaque, en formant des espèces d'amides.

Il en est de même de la plupart des matières colorantes d'origine végétale.

VIII. *Recherches sur la composition des matières colorantes des graines des nerpruns tinctoriaux.* — J'ai établi l'existence dans la graine de Perse de deux glucosides distincts, qui, en se dédoublant sous l'influence des acides étendus, fournissent un sucre particulier et deux matières colorantes isomères, ou tout au moins très voisines par leur composition.

Le Mémoire publié dans les *Annales de Chimie et de Physique* sur cette question comprend l'étude chimique de ces corps et de quelques-uns de leurs dérivés, acétiques ou autres.

9° *Recherches sur l'indigotine.* — J'ai découvert et étudié un certain nombre de dérivés nouveaux de l'isatine, formés par la réduction de ce corps sous l'influence d'un mélange d'eau et d'iodure de phosphore. J'ai également obtenu, en soumettant l'indigo blanc à l'action de l'hydrate de baryte à 200°, un isomère solide et cristallisable de l'indol, sublimable en belles aiguilles et jouant vis-à-vis des acides le rôle de base. J'ai donné à ce corps, décrit dans ma note, le nom d'*indoline*. Sa composition correspond à deux molécules d'indol $C^{16}H^{14}Az^2$. Il forme avec l'acide picrique une combinaison cristallisée, jaune et peu soluble.

10° *Solubilité de l'alizarine dans l'eau surchauffée.* — J'ai établi, avec la collaboration de M. Mathieu, que l'alizarine devient assez soluble dans l'eau à température élevée et j'ai mesuré la loi de sa solubilité dans l'eau à diverses températures, supérieures à 100°.

La purpurine donne lieu à des phénomènes analogues, tandis que l'anthraquinone, plus volatile, ne se dissout pas.

Il se produit là un phénomène mixte qui tient le milieu entre la dissolution et la sublimation. La sublimation est aidée par l'affinité du corps pour l'eau, bien que cette affinité soit faible.

CHAPITRE X.

RECHERCHES SUR QUELQUES ANOMALIES QUI SE PRÉSENTENT DANS LES ANALYSES QUANTITATIVES.

A diverses reprises, j'ai signalé verbalement, à la Société chimique de Paris, des anomalies singulières, mais constantes, qui s'étaient offertes à moi dans une série de recherches analytiques. Je me réserve de présenter à l'Académie des Sciences un travail d'ensemble sur ce point.

Cependant, comme on a fait autour de ces Communications un certain bruit, en en exagérant la portée et en me prêtant des opinions que je n'ai jamais soutenues, je me vois dans la nécessité de rétablir les choses sous leur véritable jour.

Il a été dit, par exemple, que j'affirmais que la somme des éléments d'un composé pouvait être supérieure au poids du composé lui-même.

Ceux qui m'ont attribué une semblable thèse ont certainement bien mal compris le sens de mes paroles.

Nous dosons généralement les éléments d'un composé, en les faisant entrer *séparément* dans des combinaisons binaires, de composition connue. Si, pour une raison ou pour une autre, par suite des conditions spéciales dans lesquelles il prend naissance, l'un de ces composés binaires que l'on pèse offre une composition un peu différente de celle qu'on lui suppose et qui sert de base au calcul, le poids de l'élément déduit de ce calcul sera inexact et la somme des éléments du composé initial soumis à l'expérience sera, *en apparence*, plus grande ou plus petite que le poids du corps analysé.

Je n'ai jamais donné aux faits que j'avançais une autre signification.

Dans l'analyse d'un carbure, l'acide carbonique obtenu par combustion peut retenir un excès d'oxygène, peut-être par suite de la formation simultanée d'un suroxyde de carbone. En prenant CO^2 comme base de calcul, avec $C = 12$, $O = 16$, le poids du carbone trouvé indirectement sera un peu en excès.

On a aussi affirmé que mes efforts tendaient à démontrer la variabilité des poids atomiques.

Dans mes Communications à la Société chimique, j'ai dit, il est vrai, que, parmi les interprétations dont les faits signalés étaient susceptibles, se trouvait l'idée d'une variabilité des poids atomiques, entre certaines limites très restreintes; mais j'ai toujours ajouté et admis que, pour s'arrêter à cette conclusion, il faudrait auparavant avoir écarté toute possibilité d'une autre explication.

Voici, en résumé, ce qui ressort de mes travaux :

Suivant les conditions dans lesquelles ils prennent naissance, des composés binaires, tels que l'eau, l'acide carbonique, certains oxydes métalliques, peuvent retenir un léger excès de l'un ou de l'autre des deux éléments constituants.

Je crois avoir assez multiplié mes expériences, en y apportant tous les soins que j'étais maître de leur donner, pour justifier ma confiance dans les résultats obtenus. Si je me trompe à cet égard, c'est certainement de bonne foi. Les preuves expérimentales sont variées, nombreuses, puisées à diverses sources. Elles s'accordent, du reste, dans bien des cas avec les expériences de Berzelius qui, lui aussi, a signalé de singulières anomalies dans ses analyses normales.

Il ne s'ensuit pas pour cela que la loi fondamentale des proportions définies est inexacte. Je n'ai jamais voulu y porter atteinte.

Tout le monde sait combien certains corps sont facilement dissimulés et retenus à petites doses par des corps étrangers. Lorsqu'il s'agit d'un gaz et d'un corps solide, on donne au phénomène le nom d'*occlusion*.

Rien n'empêche de généraliser cette expression et de l'étendre à toute espèce de corps : solides, liquides, gazeux. Les difficultés que rencontrent journellement les chimistes dans la séparation complète de deux corps, doués cependant de propriétés physiques et chimiques distinctes, est le résultat d'une véritable occlusion de l'un des corps par l'autre; du moment que l'on admet l'occlusion d'un corps quel-

conque par un autre, qu'y a-t-il de surprenant à voir le même fait se produire entre un *composé* et l'un des éléments du composé?

Mes expériences ne vont pas au delà; mais elles fournissent des preuves multiples de ce genre d'occlusion [1].

---

[1] N'auraient-elles d'autre effet que de mettre les chimistes plus en garde qu'ils ne le sont déjà contre certaines sources d'erreurs, je ne regretterais pas les efforts sérieux que j'y ai consacrés. Remarquons, en terminant, que dire qu'il y a occlusion, ce n'est rien expliquer, c'est mettre un mot à la place d'une théorie qui fait défaut.

BIBLIOGRAPHIE ET TABLE DES MATIÈRES.

1° Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. XVI, 1879.
2° Bulletin de la Société chimique de Paris : t. XXII, p. 482; t. XXIII, p. 161, 193, 216, 242, 385, 433; t. XXIV, p. 2 et 145; t. XXV, p. 1, 146, 290; t. XXVII, p. 145; t. XXVIII, p. 316.
3° Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences :
Deux Mémoires, premier semestre 1875;
Un Mémoire, deuxième semestre 1875;
Un Mémoire, premier semestre 1876;
Un Mémoire, premier semestre 1877.
J'ai été secondé dans une partie de ces recherches par M. A. Bourgeois, un de mes élèves.

Thèse pour le doctorat ès sciences. Paris, 20 mai 1863.
Leçon professée en 1868 sous les auspices de la Société chimique de Paris.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences :
Mémoire sur la substitution des éléments électronégatifs aux métaux dans les sels oxygénés; nouvelle classe de sels; t. LII, p. 135.
Mémoire sur les produits de décomposition du benzoate hypo-iodeux sous l'influence de la chaleur; t. LII, p. 953.
Mémoire sur les combinaisons des acides entre eux; t. LIII, p. 538.
Mémoire sur l'acétate de cyanogène; t. LIV, p. 155.
Mémoire sur l'action du protochlorure d'iode sur le nitrobenzoate de soude, le bromobenzoate de soude et sur l'acide picrique; t. LIV, p. 197.
Mémoire sur l'acétate d'iode; t. LIV, p. 1026.
Nouvelles recherches relatives à l'action du gaz hypochloreux sur un mélange d'iode et d'acide acétique anhydre; t. LXVI, p. 1340, et t. LXVII, p. 47.
Bulletin de la Société chimique de Paris, nouvelle série, t. IV, p. 438 :
Mémoire sur l'action de l'acétate de chlore sur l'éthylène.

II. Recherches sur le carbone de la fonte blanche, avec le concours de M. A. Bourgeois.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, premier semestre 1875.
III. Étude de quelques phénomènes intéressants qui accompagnent les combustions des mélanges détonants dilués.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, premier semestre 1878.
IV. Recherches sur l'allotropie métallique.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, deux Mémoires, premier semestre 1878.
V. Recherches sur le soufre.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, premier semestre 1868.
VI. Recherches sur les acétonitrates de chrome.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, premier semestre 1868.
Bulletin de la Société chimique de Paris.

I. Action de l'iode sur quelques carbures d'hydrogène de la série aromatique.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, deuxième semestre 1872.
Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XIX, p. 51.
II. Recherches sur les carbures du pétrole du Caucase.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, deuxième semestre 1880. (Avec le concours de M. Ionine).
III. Éthers bromurés et combinaisons moléculaires du brome.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, deuxième semestre 1872.
Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XIX, p. 3, 8, 147.
IV. Action de la potasse sur le bromure d'éthylène monobromé. (Avec le concours de M. Fontaine).
Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XIII, p. 433.
V. Action de l'acide cyanhydrique sur la glucose, acide glucocarboxylique.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, deuxième semestre 1882.
VI. Action du potassium et du sodium sur les carbures aromatiques.
Inédit.
VII. Recherches sur les matières colorantes de la garance. (Avec le concours de M. Schiffert.)
Bulletins de la Société chimique de Paris, t II, p. 218; 1864.
Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, t. XXXIV, p. 70.
VIII. Recherches sur la composition des matières colorantes des grains des Nerpruns tinctoriaux.
Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, deuxième semestre 1868.
Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XXV, p. 118.

10010 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Augustins, 55.